



HAL
open science

Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés

Philippe Azais

► **To cite this version:**

Philippe Azais. Recherche des causes du vieillissement de supercondensateurs à électrolyte organique à base de carbones activés. Matériaux. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00009304

HAL Id: tel-00009304

<https://theses.hal.science/tel-00009304>

Submitted on 9 Jun 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

Discipline : Sciences et Technologies Industrielles (PHYSICO-CHIMIE des MATÉRIAUX)

PAR

Philippe AZAÏS

RECHERCHE DES CAUSES DU VIEILLISSEMENT DE SUPERCONDENSATEURS À ÉLECTROLYTE ORGANIQUE À BASE DE CARBONES ACTIVÉS

Soutenue le 27 novembre 2003, devant le jury composé de :

F. BÉGUIN	Professeur, Université d'Orléans	Directeur de thèse
L. DUCLAUX	Maître de Conférence, Université d'Orléans	Codirecteur de thèse
D. MASSIOT	Directeur de Recherche, CNRS, Orléans	Président du jury
J.-P. PÉRÈS	Ingénieur de Recherche, SAFT, Bordeaux	Examineur
L.R. RADOVIC	Professeur, Pennstate University, USA	Rapporteur
P. SIMON	Maître de Conférence, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur

« Cette étude a été cofinancée avec le concours de la Région Centre »

« Quand je parlerais les langues des hommes et des anges, mais que je n'aie pas l'amour, je suis comme un airain qui résonne ou comme une cymbale retentissante. Et si j'ai la prophétie, et que je connaisse tous les mystères et toute connaissance, et que j'aie toute la foi de manière à transporter des montagnes, mais que je n'aie pas l'amour, je ne suis rien. Et quand je distribuerais en aliments tous mes biens, et que je livrerais mon corps afin que je fusse brûlé, mais que je n'aie pas l'amour, cela ne me profite de rien. L'amour use de longanimité ; il est plein de bonté ; l'amour n'est pas envieux ; l'amour ne se vante pas ; il ne s'enfle pas d'orgueil ; il n'agit pas avec inconvenance ; il ne cherche pas son propre intérêt ; il ne s'irrite pas ; il n'impute pas le mal ; il ne se réjouit pas de l'injustice, mais se réjouit avec la vérité ; il supporte tout, croit tout, espère tout, endure tout. L'amour ne périt jamais. »

1 Cor. 13 : 1-8

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est certes l'aboutissement d'un travail personnel mais également de celui d'une équipe. Aussi, je souhaite remercier celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail de trois années.

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) à Orléans, placé sous la direction de Madame Marie-Louise Saboungi. Cette étude a été dirigée par Monsieur François Béguin, Professeur à l'Université d'Orléans, et par Laurent Duclaux, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans. Ces trois années passées à leurs côtés m'ont permis de mieux connaître le large domaine d'application qu'est celui du carbone. Leur contact a été extrêmement enrichissant tant sur le plan de l'organisation du travail que sur le plan humain. J'ai pu apprécier leur dévouement et leur passion communicative de ce monde qu'est la Recherche. Ils ont su me laisser une grande liberté dans les choix de mes travaux mais n'ont jamais hésité à m'aider pour leurs réalisations. Qu'ils trouvent ici toute ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements.

Ce projet n'aurait jamais pu voir le jour sans l'aide de la société SAFT à Bordeaux. Je tiens à remercier Madame Anne de Guibert, Directrice de la Recherche de SAFT, pour son soutien à ce projet et pour son accueil dans ses laboratoires. Mes remerciements vont également à Monsieur Christophe Jehoulet, véritable « mémoire » de la technologie des supercondensateurs SAFT et Chef de Groupe chez SAFT. Il a su donner une grandeur industrielle à ce sujet et je l'en remercie.

Toute ma reconnaissance va également à Monsieur Jean-Paul Pérès, Ingénieur de Recherche chez SAFT, qui a accepté d'encadrer ce travail chez SAFT. Je tiens à le remercier pour son attention passionnée dans l'avancement de ces travaux et pour son jugement porté sur ce travail. Nos nombreuses communications téléphoniques nous ont permis de mieux appréhender le sujet et d'y donner un sens concret.

Ce sujet a vu le jour à la suite d'une étude réalisée chez SAFT par Monsieur Laurent Moreau. Il a su me transmettre son savoir-faire au cours des six premiers mois de cette thèse. Je tiens à le remercier pour ces heures passées à discuter au téléphone de problèmes divers associés aux supercondensateurs. La transmission de ce savoir n'aurait sans doute pas été possible sans Madame Bernadette Pichon, experte dans la fabrication des supercondensateurs SAFT. Elle pris le temps de m'apprendre la fabrication des « coffee bags », indispensables pour la réalisation des tests électrochimiques. J'espère que sa retraite, bien méritée, se passe

pour le mieux. Je tiens également à remercier l'ensemble du Service de la Recherche de SAFT qui m'a accueilli chaleureusement au cours de ces trois années. Mes remerciements vont tout particulièrement à Guillaume Texier, à Stéphane Gillot et à Frédéric Chouquais. Ils ont su se rendre disponibles malgré la distance qui nous séparaient entre Orléans et Bordeaux.

Je suis particulièrement honoré que Messieurs Ljubisa R. Radovic, Professeur à l'Université de Pennstate et Patrice Simon, Maître de Conférences à l'Université de Toulouse aient accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance. Je tiens à remercier Dominique Massiot, Directeur de Recherche au Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures (CRMHT) à Orléans, pour avoir accepté la présidence de ce jury de thèse et pour son regard pragmatique sur ce sujet.

L'aboutissement de ce travail n'aurait sans doute pas eu lieu sans l'aide du CRMHT sous la direction de Monsieur Guy Matzen. Je tiens à souligner l'effort entrepris pour comprendre, tant par résonance magnétique nucléaire (RMN) que par résonance paramagnétique électronique (RPE), ce matériau « capricieux » qu'est le carbone activé. Mes chaleureux remerciements s'adressent naturellement à Monsieur Pierre Florian, Ingénieur de Recherche, qui a accepté de passer de nombreuses heures pour obtenir un signal et pour l'interpréter. Je tiens également à remercier Madame Nicole Raimboux pour son aide technique pour l'utilisation de l'appareil de RPE. Mes remerciements vont à l'ensemble du personnel du CRMHT qui, au cours de ces trois années, m'a accueilli chaleureusement. Je pense tout particulièrement à Monsieur Patrick Simon, pour ses compétences en RPE, à Monsieur Patrick Echegut, pour l'infrarouge et à Madame Catherine Bessada, sa collègue de bureau, pour la RMN. J'ai su trouver auprès d'eux, non pas des collègues mais des amis. Toutes les expériences menées sous vide n'auraient jamais pu voir le jour sans les discussions et les précieux conseils de Monsieur Alain Gremy, Ingénieur d'Etudes et ancien souffleur de verre du Centre de Biophysique Moléculaire d'Orléans (CBM). Je lui dois énormément. Il a su prendre le temps de m'expliquer « les choses » et de me transmettre la passion du verre et de la silice. Je lui souhaite une bonne retraite extrêmement bien méritée. Des remerciements vont également à Madame Sylvie Bordere, Chargé de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Elle a permis la réalisation du couplage entre l'analyse thermogravimétrique et la spectrométrie de masse (ATG-SM).

Je n'oublierai pas, bien sûr, ceux qui ont apporté leur expertise dans ce travail au sein du CRMD. Je pense tout d'abord à Monsieur Roland Benoît, Ingénieur d'Etudes, pour ses heures passées à élaborer les échantillons et à les analyser par XPS. Je lui souhaite une bonne fin de thèse à Bordeaux et une brillante carrière. Un grand merci également à Monsieur Jean-

Paul Salvetat, Chargé de Recherche, qui a pris le temps d'écouter, des heures durant, mes idées les plus farfelues pour tenter d'interpréter les spectres RPE, dont il est l'incontestable spécialiste « freelance » au corps de marathonien. Mes remerciements vont à Monsieur Jean-Noël Rouzaud, Directeur de Recherche, pour son expertise en microscopie électronique par transmission (MET). Je tiens également à remercier Messieurs Roger Thomas, Directeur de Recherche et Laurent Thirkell, Chargé de Recherche au Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement (LPCE) à Orléans pour les essais entrepris en SIMS. Je leur souhaite une pleine réussite pour la mission « Rosetta » qui vient de s'élancer grâce à Ariane.

Je me dois également de réserver une place toute particulière pour ces amis, plus que des collègues, qui ont fait de ces quatre années passées au CRMD un moment de joie.

Tout d'abord, les mots ne suffisent pas à remercier celui avec qui j'ai passé des soirées à faire le tour de l'Ecosse (dommage que la distillerie de Tamnavulin ait fermé...) en imaginant des expériences irréalisables, en discutant de sujets aussi variés que la Religion, la lecture (dont il a été l'un de mes fournisseurs et conseillé avisé), la vie, la société, la pluie et le beau temps, la gastronomie (superbe, ce lapin à la moutarde et ces cuisses de grenouilles !), et de tant d'autres choses. Yannick Breton fait parti de ces gens qui marquent : solitaire, respectueux, travailleur acharné et gastronome avéré, il est de l'étoffe des gens « bien ». Je lui souhaite un brillant avenir dans l'industrie. Ensuite, un immense merci à Roland Pellenq, marseillais de l'équipée des grands soirs, chef d'orchestre des moments éthyliques et du groupe superstar « les poreux » où se sont confondus pêle-mêle Science des Matériaux, philosophie de la vie et humour décapant. Je pense que je lui dois cette façon particulière de voir la Science et surtout celle de l'adsorption ! Mes remerciements vont également à Christophe Fontugne, spécialiste des brais (merci pour l'odeur !), hotline hypertechnique de la société INEL et « bassman » incontesté du groupe pré-cité, à Xavier Laure, fournisseur officiel de solutions informatiques et de bande passante, et guitariste hors pair (vive le « funky style » !). Mes remerciements vont également à Benoît Coasne pour sa passion de la thermostatique et de la guitare solo. J'ai appris, grâce à lui, que l'essentiel d'une thèse provient certainement du sens qu'on lui donne. Je lui souhaite une brillante carrière dans la Recherche.

J'adresse également mes remerciements à Stéphane Rodts, physicien RMNiste hors du commun, champion des chansonnettes insolites et du camembert fait « à point » dont il a le secret, à Alexandre Théry, véritable « puits à scoumoune » du laboratoire et coureur de Marathon (ne t'en fais pas, on va en faire quelque chose de tes aérogels de carbone !), à Jérôme Chancolon (« Il faut tout de même bien viser pour mettre une si petite tige de métal

dans un si petit nanotube de carbone ! »), à Nani (Encarnacion Raymundo-Pinero, pour les intimes) pour ces conseils en adsorption (« elles sont cuitas les bananas... »), à Frédéric Chevalier ([...] et Caliméro dit : « c'est vraiment trop injuste ! » [...]), à Ahmad Alfarra (dictionnaire ambulant de la « chimie amusante »), à Thomas Cacciaguerra (« la Corse, souvent envahie mais jamais conquise ! »), à Tushar Mandalia (« c'est quoi ce bordel de merde ! »), à Sandrine Delpeux-Ouldriane (« promis, Sandrine, je laisse la balance propre ! »), à Ahmed Gmira (Kazaa for ever !) et à ma collègue de bureau, Katarzina Szostak, future Madame Rodts (« Somebody has brocken it...but I don't know who !).

Je tiens à remercier tous ceux du laboratoire qui ont, de près ou de loin, contribué à la réalisation et à la réussite de ce travail. Je pense, par exemple, à Freddy (rappel de physico-chimie), Joël (Monsieur Thermodynamique), Patrice (RMN GCP), Philippe (« Promis, j'arrête de claquer la porte de l'atelier ! »), Toum (bon courage pour tes examens), Cesar (« Esta una super guitariste, el señor Talon ! »), Sylvie, Mouny, Bernard, Nicolas (je te souhaite de devenir Maître de Conférences), Marie-Pierre (merci pour ton multimètre, tes pinces et tes tournevis), Szymon (RPE Basse température), Jacques Conard (« cher Jacques, je pense que je n'ai pas encore tout compris au carbone ! »), Jacques Frances (bonne retraite), Michel (bonne retraite également), Marie-Christine (à toi aussi, bonne retraite), Alain (« the Universal Flyfucker » on the 125cm³ chopper), Yann, Claire, et à tous les autres (et j'en oublie plein). Je remercie également mes parents et ma famille Je n'ai qu'un mot à tous : « Merci ! ».

J'ai également une pensée pour Roger Peilleron, technicien du laboratoire, qui nous a quitté à l'aube de sa retraite (« salut l'artiste ! »).

Enfin, on dit souvent qu'il faut garder le meilleur pour la fin (cf *Jean 2 :10*), et je le crois. Ce manuscrit n'aurait certainement jamais vu le jour sans le soutien moral de Sophie. Elle a su être patiente, temporer mes révoltes, mes emportements et m'apporter son réconfort jusqu'à la finalisation de ce manuscrit. Je lui en suis extrêmement reconnaissant. J'espère que j'aurai la même patience et le même dévouement envers elle lorsqu'elle sera Juge. Je lui souhaite de vivre pleinement son métier comme je l'ai fais pendant les quatre années qui viennent de s'écouler et espère que nous vivrons heureux ensemble (« *Carpe diem !* », comme tu aimes à le dire).

INTRODUCTION	12
PARTIE I : Bibliographie	14
1. Les supercondensateurs	16
1-1 Principe de fonctionnement et caractéristiques électriques d'un supercondensateur	16
1-2 Les différents types de supercondensateurs	23
2. Les carbones activés et leur utilisation dans les supercondensateurs.....	29
2-1 Les carbones activés	29
2-2 Supercondensateurs à base de carbones activés.....	37
3. Conclusion.....	54
PARTIE II : Caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs SAFT.....	56
1. Elaboration des électrodes et description des différents constituants des électrodes.....	58
1-1 Technique d'élaboration des électrodes	58
1-2 Description des constituants d'électrodes autres que le carbone activé	59
2. Caractérisation électrochimique de supercondensateurs à base des trois carbones activés et phénomènes macroscopiques observés au cours du fonctionnement.....	62
2-1 Etat de l'art des supercondensateurs SAFT	62
2-2 Effets macroscopiques du vieillissement des supercondensateurs	63
2-3 Caractérisation électrochimique du vieillissement des supercondensateurs.....	64
3. Caractérisation microtexturale et morphologique des carbones activés	72
3-1 Caractérisation microtexturale des carbones activés	72
3-2 Caractérisation morphologique des carbones activés	76
4. Caractérisation physico-chimique des carbones activés	78
4-1 Méthodes de caractérisation de la fonctionnalité d'un carbone activé	78
4-2 Résultats	80
4-3 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse	81
4-4 Analyse du PICA par fluorescence X	84
5. Conclusion.....	84
PARTIE III : Caractérisation des supercondensateurs vieillis.....	86
1. Méthode de préparation des échantillons	88
1-1 Méthode de préparation des électrodes neuves ou vieilles pour les analyses d'adsorption gazeuse, XPS et RMN.....	88

1-2 Méthode de préparation des échantillons pour les analyses XPS et RMN	90
2. Analyse des électrodes par adsorption d'azote à 77K.....	91
3. Analyse des matériaux par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	93
3-1 Analyses XPS de la CMC, du SBR et du noir de carbone.....	93
3-2 Analyses des carbones activés et des électrodes neuves.....	94
3-3 Analyses des électrodes vieilles par XPS	98
4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) des matériaux extraits de condensateurs vieillis	107
4-1 Analyse de la CMC et de l'électrolyte.....	108
4-2 Analyse par RMN des matériaux d'électrodes extraits de condensateurs vieillis ...	110
5. Conclusion.....	121
PARTIE IV : Proposition de remèdes contre le vieillissement des supercondensateurs	124
1. Traitement thermique des carbones activés sous atmosphères neutre et réductrice.....	126
1-1 Traitement du Maxsorb.....	127
1-2 Traitement de l'OPTI.....	133
1-3 Traitement du PICA	138
1-4 Conclusion	142
2. Traitements d'oxydation des carbones activés.....	142
2.1 Traitement de l'OPTI par l'acide perchlorique	142
2-2 Traitement du PICA par oxydation anodique	144
3. Etude du vieillissement de supercondensateurs fabriqués avec les carbones modifiés .	145
3-1 Supercondensateurs fabriqués à l'aide de Maxsorb traité sous atmosphère contrôlée	146
3-2 Supercondensateurs fabriqués à base d'OPTI soumis à différents traitements	148
3-3 Supercondensateurs fabriqués à base de PICA soumis à différents traitements.....	152
4. Conclusion.....	155
CONCLUSION GENERALE.....	158
ANNEXES.....	164
Annexe I : étude de matériaux carbonés par spectroscopie de photoélectrons X	166
A-I-1 Principe de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	166
A-I-2 Application de l'XPS aux carbones activés	166

Annexe II : Etude de matériaux par résonance magnétique nucléaire en mode TRAPDOR et REDOR	170
A-II-1 Principe de la RMN et généralités	170
A-II-2 Interactions dans un matériau et perturbation des niveaux Zeeman	172
A-II-3 Etude de matériaux par RMN utilisant des séquences REDOR et TRAPDOR..	173
A-II-4 Attribution des valeurs de déplacements chimiques en RMN ^{19}F et ^{11}B	177
BIBLIOGRAPHIE.....	182

INTRODUCTION

Les supercondensateurs sont des systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie présentant une puissance spécifique environ cent fois supérieure à celle des accumulateurs. C'est pourquoi, on prévoit notamment de les utiliser pour le démarrage des véhicules, la sauvegarde informatique de données, l'accélération des véhicules électriques, ... en bref pour tous les appareils nécessitant une décharge de durée relativement courte (de l'ordre de quelques secondes) et d'une puissance élevée.

Le fonctionnement des condensateurs électrochimiques est basé sur l'accumulation de charges ioniques à la surface d'un matériau, sans composante faradique importante, dans un électrolyte aqueux ou organique. Compte tenu de ce phénomène idéalement électrostatique, leur durée de vie est bien supérieure à celle des accumulateurs.

A la différence d'un accumulateur, les électrodes d'un supercondensateur sont généralement constituées du même le matériau. Leur gamme de tension de fonctionnement dépend de la nature de l'électrolyte utilisé. Les électrolytes organiques se dégradent pour une tension supérieure à 3V, tandis que cette dernière n'est que de 0,8V avec les électrolytes aqueux. Les recherches industrielles se tournent donc vers l'utilisation des électrolytes organiques, car ils permettent de stocker environ dix fois plus d'énergie qu'en milieu aqueux. Des prototypes de grande capacité (>1000F) avec des électrodes en carbone activé sont actuellement développés par les industriels.

Malheureusement, au cours des cycles d'utilisation, les performances de supercondensateurs à électrolyte organique diminuent. Les symptômes majeurs rencontrés sont une diminution de la capacité, c'est-à-dire de la quantité de charges stockées, et une augmentation de résistance. Ce vieillissement est accompagné de phénomènes macroscopiques qui ont été mis en évidence au cours d'une étude réalisée précédemment chez SAFT. Il s'agit essentiellement du dégagement de gaz, du détachement de la matière active du collecteur de courant, et d'une prise de masse des électrodes.

Le but de cette thèse était en premier lieu d'expliquer l'origine de ce vieillissement qui se traduit par une diminution des performances électrochimiques et par la production de gaz potentiellement dangereux. Le deuxième objectif était de proposer des solutions pour remédier à ces problèmes, et ainsi permettre une industrialisation des supercondensateurs.

Au cours de travaux antérieurs, un grand nombre de carbones activés ont été testés par SAFT dans des supercondensateurs à électrolyte organiques. Dans l'ensemble des matériaux utilisés, trois conduisaient à de bonnes performances électrochimiques, mais à des vieillissements différents. Ils nous ont donc été proposés par SAFT pour effectuer notre étude, avec pour hypothèse de travail que le carbone activé a une responsabilité majeure dans les phénomènes de vieillissement.

Ce manuscrit débutera par une revue critique des brevets et publications parus dans ce domaine. Nous décrirons les différentes familles de condensateurs électrochimiques, et nous insisterons plus particulièrement sur les systèmes à base de carbones activés fonctionnant en milieu organique. L'étude des brevets nous permettra également de dégager des paramètres importants à prendre en compte pour éviter un vieillissement trop important.

La première partie de notre étude expérimentale sera consacrée à une analyse détaillée de la microtexture, de la morphologie et de la fonctionnalité de surface des carbones activés. Nous verrons alors que la microtexture n'a pas de responsabilité directe dans le vieillissement. En revanche, nous montrerons que la fonctionnalité de surface des trois carbones activés sélectionnés diffère notablement et que ce sont les supercondensateurs fabriqués avec des carbones activés à fonctionnalité riche qui vieillissent le plus mal.

Nous analyserons alors les électrodes usagées par adsorption gazeuse, spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et résonance magnétique nucléaire (RMN). Ces observations démontreront que des produits de décomposition de l'électrolyte se sont formés dans les électrodes et ont obstrué partiellement les pores, à des degrés différents suivant le carbone activé et la polarité de l'électrode analysée. Cela nous conduira à suggérer que le vieillissement est en grande partie explicable par la dégradation redox de l'électrolyte sur la fonctionnalité de surface des carbones activés.

Dans la dernière partie de notre étude, nous proposerons des traitements spécifiques des matériaux carbonés pour réduire ou accentuer à volonté leur fonctionnalité de surface. Des tests électrochimiques effectués sur des supercondensateurs construits avec ces matériaux modifiés permettront alors de démontrer que la fonctionnalité de surface joue un rôle prépondérant dans les phénomènes de vieillissement. Ils révéleront qu'un traitement adapté des carbones activés permet de stabiliser, ou au moins de ralentir considérablement, les évolutions de résistance et de capacitance qui apparaissent lors du fonctionnement des supercondensateurs. En conclusion, des solutions viables industriellement seront suggérées pour améliorer la durée de fonctionnement des supercondensateurs à électrolyte organique.

PARTIE I : Bibliographie

PARTIE I : Bibliographie

1. Les supercondensateurs

1-1 Principe de fonctionnement et caractéristiques électriques d'un supercondensateur

Les systèmes de stockage de l'énergie électrochimique peuvent être classés en deux grandes familles. La première regroupe les systèmes ayant une forte densité d'énergie et une faible densité de puissance, à savoir l'ensemble des accumulateurs (Pb-PbO₂, Ni-Cd, NiMH, Li-ion, Zn-Ag...). Les condensateurs diélectriques constituent une deuxième famille ayant des caractéristiques plutôt opposées à celles des accumulateurs : leur puissance spécifique est très élevée, mais leur énergie spécifique est très faible. Depuis une quarantaine d'années, les supercondensateurs constituent un nouveau type de système électrochimique de stockage de l'énergie dont la puissance et l'énergie sont intermédiaires entre celles des condensateurs diélectriques et des accumulateurs (figure I-1).

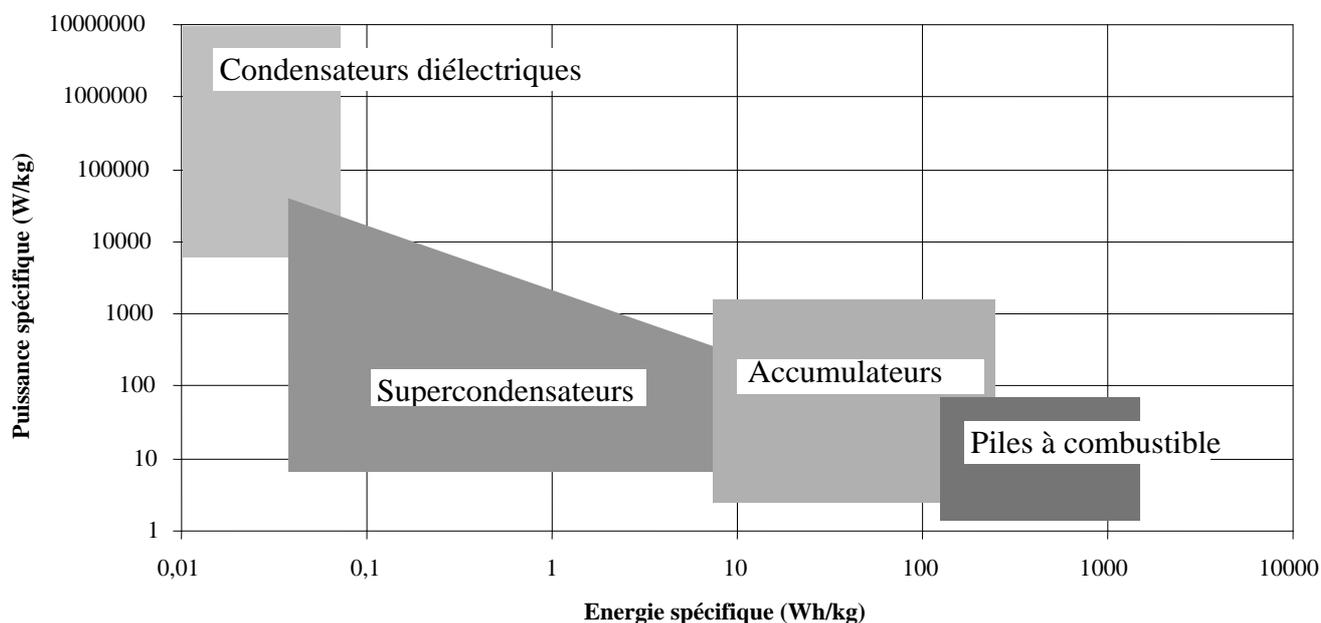


Figure I-1 : Diagramme de Ragone des différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie ¹

Les supercondensateurs possèdent une énergie 10 à 100 fois inférieure à celle des accumulateurs et une puissance 10 à 100 fois plus faible que celle des condensateurs

diélectriques. Un avantage majeur des supercondensateurs est d'avoir une cyclabilité 10 à 100 fois plus élevée que celle des accumulateurs.

Classiquement, un condensateur est constitué de deux plaques parallèles conductrices, appelées communément armatures, qui sont séparées par un matériau diélectrique (figure I-2). De façon générale, la distance e entre les deux armatures est très petite devant leur surface S .

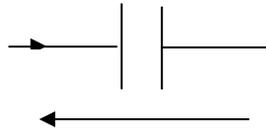


Figure I-2 : Représentation schématique d'un condensateur idéal

Un condensateur est caractérisé par sa capacité C ; elle est liée à la tension U par la relation :

$$U = \frac{Q}{C} \text{ où } Q \text{ représente la charge accumulée.}$$

La capacité est exprimée par la relation : $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e}$ (1) où ε_0 est la permittivité du vide et ε_r la permittivité relative du matériau diélectrique.

La puissance P (en Watts) d'un condensateur est $P = U.I = U \cdot \frac{\partial Q}{\partial t}$ et son énergie $E = \frac{1}{2}CU^2$

(2), avec

U : différence de potentiel entre les armatures du condensateur [V]

I : courant qui traverse le composant [A]

Q : charge du condensateur [C]

C : capacité du condensateur [F]

Un condensateur électrochimique comprend deux électrodes, généralement identiques, séparées par un film imprégné d'électrolyte. Les électrodes sont constituées d'un collecteur de courant et d'une matière active. Cette matière active peut être un polymère conducteur, un oxyde ou un carbone activé. Dans le cas d'un supercondensateur non-symétrique, également appelé hybride, les électrodes sont de nature différente.

Le fonctionnement d'un condensateur électrochimique repose sur le principe de la double couche électrochimique qui se forme à la surface des électrodes, modèle proposé par Helmholtz² (figure I-3) puis complété par Gouy³, Chapman⁴ et Stern⁵ (figure I-4). Selon le modèle de Helmholtz, les charges positives et négatives sont séparées en deux couches de

polarités opposées et forment un système analogue aux armatures chargées positivement et négativement d'un condensateur. Dans ce cas (première couche), la décroissance du potentiel est linéaire. La capacité de double couche de Helmholtz est définie par la même expression que celle d'un condensateur diélectrique :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{e} \text{ où } e \text{ représente la distance entre les ions et la surface de l'électrode}$$

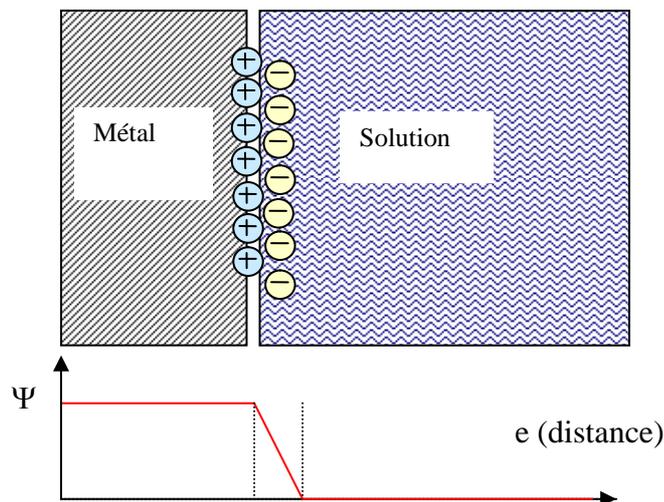


Figure I-3 : Modèle de double couche de Helmholtz (Ψ est le potentiel de l'électrode)

Au début du XX^{ème} siècle, Gouy, Chapman et Stern ont montré qu'en raison de l'agitation thermique et de la présence de gradients de concentration au sein du milieu électrolytique, la double couche de Helmholtz est nécessairement complétée par une couche de diffusion et que ce modèle est insuffisant pour décrire correctement un système de double couche. Comme le montre le schéma de la figure I-4, le modèle de Gouy-Chapman-Stern comporte deux couches successives dont le potentiel varie de manière exponentielle en fonction de l'éloignement de la surface.

On admet généralement que la couche de Helmholtz a une épaisseur de l'ordre du nanomètre et qu'elle est insensible aux mouvements convectifs et à l'agitation thermique. Cette couche est censée ne contenir que des ions non-solvatés, c'est-à-dire ayant perdu leur cortège de molécules de solvant. La couche de diffusion dite de Gouy-Chapman et Stern, contient des ions solvatés en solution et présente un gradient de concentrations de charges sur une distance de l'électrode de quelques dixièmes de nanomètre.

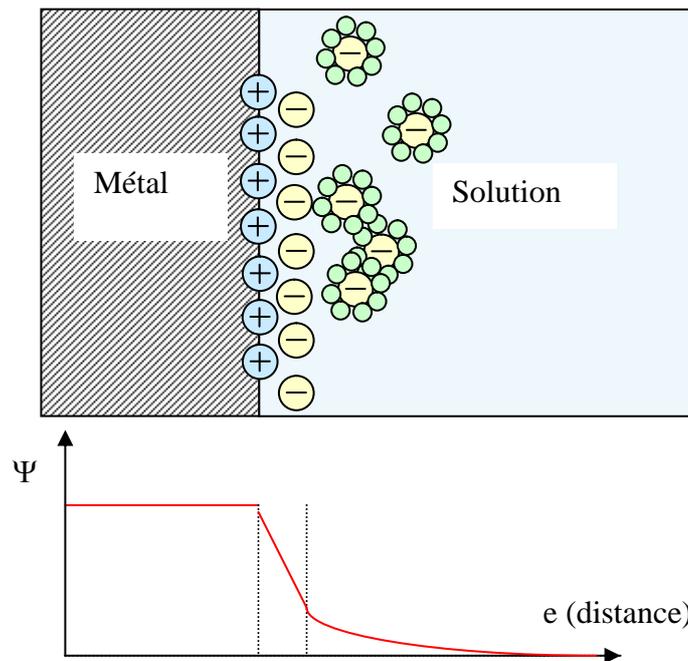


Figure I-4 : Modèle de double couche de Gouy-Chapman-Stern. En complément du modèle de Helmholtz, il introduit la notion de couche diffuse.

L'une des principales différences entre les condensateurs diélectriques et les condensateurs électrochimiques, outre la différence de puissance et d'énergie, est la constante de temps caractéristique τ . Dans le cas des condensateurs diélectriques, τ est de l'ordre de la milli à la microseconde, alors que dans le cas des supercondensateurs, τ est de l'ordre de la seconde. Cette différence permet d'envisager des applications très variées en fonction du type de condensateur utilisé.

Les condensateurs électrochimiques peuvent être caractérisés par voltamétrie cyclique. Un signal rectangulaire est la forme théorique présentée par un condensateur diélectrique (figure I-5). Dans le cas d'un condensateur électrochimique, le voltamogramme n'est pas parfaitement rectangulaire. Deux circuits simples comportant un condensateur et une résistance montés soit en parallèle (figure I-6) soit en série (figure I-7) illustrent bien que les caractéristiques voltampérométriques peuvent être différentes.

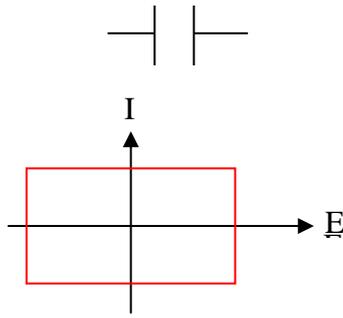


Figure I-5 : Voltampérogramme théorique d'un condensateur diélectrique

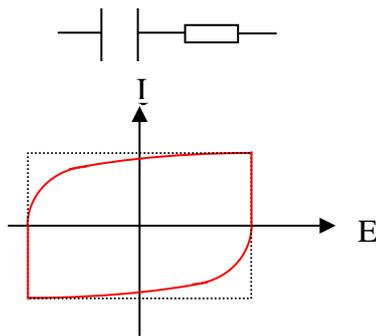


Figure I-6 : Voltampérogramme d'un condensateur et d'une résistance montés en série

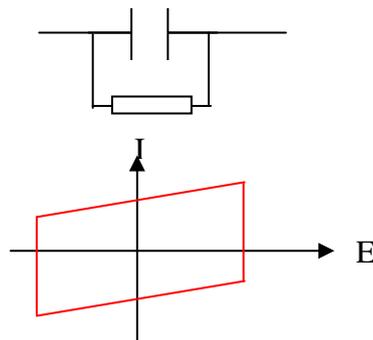


Figure I-7 : Voltampérogramme d'un condensateur et d'une résistance montés en parallèle

Le comportement électrique d'un supercondensateur réel peut être schématisé à l'aide d'une succession de résistances et de condensateurs montés en parallèle et en série. Cette modélisation a été effectuée dans les années soixante par de Levie⁶.

L'expression de l'impédance inclut donc plusieurs termes :

- Un terme de contact dépendant de la connectique (collecteurs de courant, les soudures métal-métal, l'interface matériau-collecteur...),
- Un terme lié à la diffusion des ions de l'électrolyte dans et au voisinage des pores (réseau de résistances et de capacités en série/parallèle),
- Un terme capacitif dépendant de la fréquence,

- Un terme associant à la fois la capacitance et la résistance. Ce terme apparaît lors de la présence de pseudo-capacitance.

L'impédance d'un supercondensateur peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance complexe. Cette mesure est effectuée à un potentiel stationnaire (généralement à 0 V). On impose ensuite une variation de tension sinusoïdale de faible amplitude et de pulsation ω connue. La superposition de la tension alternative perturbe chaque processus qui revient à l'équilibre avec son temps propre. Différents processus peuvent être observés par un balayage en fréquence, ce qui justifie le nom de spectroscopie d'impédance. Les phénomènes électrochimiques rapides se produisent à haute fréquence et correspondent aux transferts de charges. Les phénomènes lents correspondent à des transports de matière par diffusion ou par adsorption et se produisent à basse fréquence. Ainsi, lorsqu'une variation de potentiel est appliquée, le système émet à la même pulsation ω une réponse en courant déphasée d'une phase ϕ . Pour chaque fréquence, la fonction de transfert appelée impédance complexe $Z(\omega)$ est égale au rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant.

Cette impédance complexe est donc composée d'une partie réelle notée $\text{Re}(Z)$ (notée également Z') correspondant aux résistances et d'une partie imaginaire notée $-\text{Im}(Z)$ (ou Z'') correspondant aux capacités. La variation d'impédance est généralement représentée dans le plan de Nyquist : $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le tableau I-1 regroupe quelques exemples théoriques d'associations de composants dans le plan de Nyquist.

L'origine des termes de résistance et de capacitance peut être électronique ou ionique. En effet, les matériaux utilisés sont essentiellement des transporteurs électroniques, mais les ions présents dans l'électrolyte peuvent aussi générer un terme résistif lié à la diffusion. En général, et comme pour les batteries, c'est la partie ionique du supercondensateur qui contribue le plus à augmenter la résistance R , car les conductivités ioniques sont 10 à 1000 fois plus faibles que les conductivités électroniques. La contribution d'origine électronique est alors incluse dans le terme de contact. La résistance du supercondensateur peut être réduite en augmentant la conductivité de chaque élément du condensateur (connectique, électrodes, épaisseur, ...) mais aussi celle de l'électrolyte.

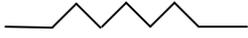
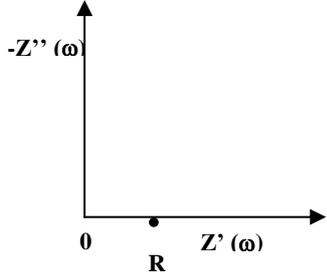
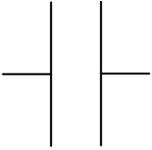
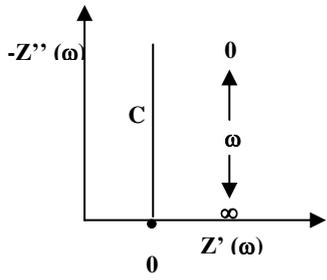
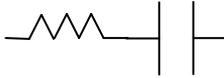
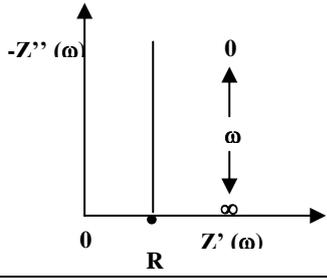
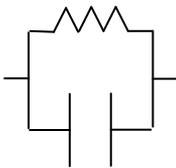
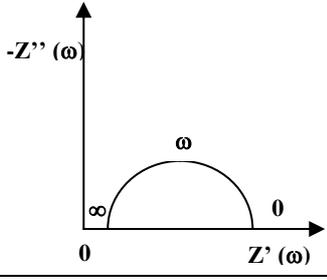
Élément	Impédance	Circuit équivalent	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist
Résistance R	$Z=Z'=R$		
Condensateur C	$Z=Z''=\frac{1}{jC\omega}$		
Circuit RC série	$Z=Z'+Z''=R+\frac{1}{jC\omega}$		
Circuit RC parallèle (transfert de charge)	$\frac{1}{Z}=\frac{1}{R}+jC\omega$		

Tableau I-1 : Spectres d'impédance complexe de quelques circuits électriques simples

De façon arbitraire, on définit trois types de résistance dans le diagramme de Nyquist d'un supercondensateur (figure I-8) :

- la HFR (High Frequency Resistance), ou résistance à haute fréquence, représente la résistance ionique des électrodes et la résistance électrique des électrodes et des collecteurs de courant.
- La RPT ou résistance de pseudo-transfert représente la résistance due aux contacts intergranulaires.

- L'ESR (Equivalent Serial Resistance) correspond à la somme de toutes les résistances du système. Elle est donc le reflet de la résistance ionique de l'électrolyte dans la microporosité de la matière active et dépend de la tortuosité et de la porosité du matériau.

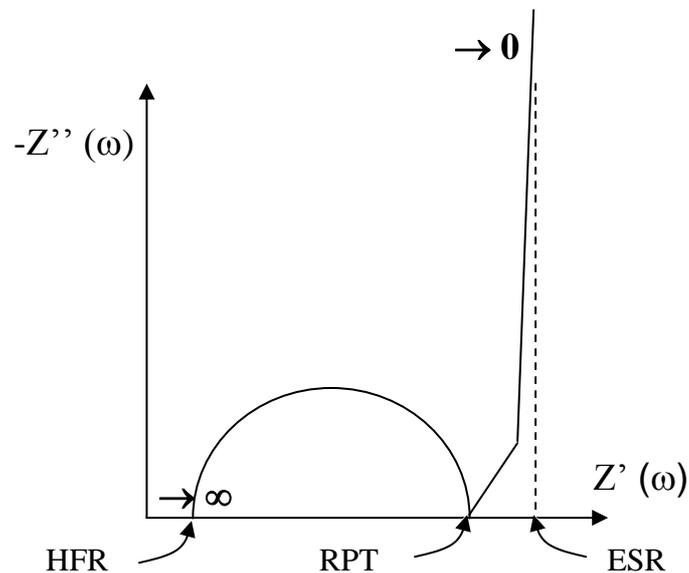


Figure I-8 : Diagramme de Nyquist typique d'un supercondensateur. Les valeurs ∞ et 0 indiquent les limites de la pulsation ω .

1-2 Les différents types de supercondensateurs

On classe généralement les supercondensateurs en trois catégories définies en fonction du mode de stockage de l'énergie dans la matière active constituant les électrodes. Dans un condensateur électrochimique, le mode de stockage est uniquement électrostatique. C'est généralement le cas rencontré lorsque les électrodes sont constituées de carbone activé. Lorsqu'une capacitance s'ajoute en raison d'un transfert de charge par réaction à la surface de l'électrode (phénomène appelé « pseudocapacitance »), on parle plutôt de « supercondensateur ». C'est le cas des oxydes métalliques et des polymères conducteurs. Avec les oxydes métalliques, il y a un transfert de protons dans un électrolyte fort aqueux. Le stockage électrochimique dans un polymère conducteur a lieu par un processus de dopage-dédopage, en milieu organique ou aqueux.

D'une manière générale, on utilise le terme de « supercondensateur », que le stockage soit purement capacitif ou non. La suite de ce chapitre présente les différents types de supercondensateurs, en réservant une place toute particulière aux systèmes à base de carbones activés car ce sont les seuls qui sont actuellement viables commercialement.

1-2-1 Les supercondensateurs à base d'oxydes métalliques

Ces supercondensateurs fonctionnent en milieu aqueux (acide sulfurique concentré, potasse concentrée,...) avec des tensions de l'ordre de 0,7V-0,9V. Les réactions de protonation/ déprotonation n'ayant lieu qu'en surface du matériau, il est essentiel de le diviser pour augmenter la surface accessible à l'électrolyte.

Ce type de condensateur est connu et commercialisé depuis la fin des années soixante et a fait l'objet du dépôt de nombreux brevets. Les oxydes et les nitrures les plus utilisés sont RuO_2 ⁷, TiN ⁸, Ta_2O_5 ^{9,10}, MnO_2 ^{11,12,13,14} amorphe ou Mn_3O_4 ¹⁵, RhO_2 ¹⁶, OsO_2 ⁷, IrO_2 ⁷, ReO_2 ⁷, V_2O_5 ^{17,18}, CoO sous forme de xérogel¹⁹, les nitrures de molybdène MoN et Mo_2N ²⁰...

Les capacitances les plus élevées sont obtenues pour l'oxyde de ruthénium RuO_2 (de l'ordre de 720F/g)^{21,22} et pour l'oxyde d'iridium IrO_2 mélangé avec de l'oxyde de manganèse MnO_2 (pour augmenter la surface) (550F/g)²³. Cependant, ces hautes capacitances ne sont obtenues que sous certaines conditions de porosité^{24,25}, le matériau compact n'étant qu'assez peu capacitif (de l'ordre de la dizaine de farads par gramme au maximum). Ces oxydes ont des densités d'énergie et de puissance très fortes²⁶. Cependant, les métaux concernés sont d'un coût très élevé, voire prohibitif, ce qui empêche leur commercialisation à grande échelle et confine le marché à la haute technologie ou au domaine spatial. C'est pourquoi, des systèmes sont actuellement développés avec des matériaux moins coûteux tels que les mélanges de $\text{SnO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ²⁷, $(\text{Co+Ni})(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$ ²⁸, l'oxyde de manganèse seul ou en mélange avec de l'oxyde de plomb²⁹ ou avec de l'oxyde de nickel²⁹, l'oxyde de nickel^{30,31,32} seul, l'hydroxyde de nickel³³ et même l'oxyde de fer seul^{34,35} ou l'oxyde d'étain SnO_2 sous forme de xérogel³⁶.

1-2-2 Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs stockent de l'énergie par processus de dopage-dédopage du polymère. C'est le système le plus récent et qui n'est pas encore développé d'un point de vue industriel. Les capacitances atteintes dans un condensateur réel sont de l'ordre de 200 à 300F/g. Des études sont actuellement en cours pour réduire les coûts de production, augmenter la cyclabilité et améliorer la mise en œuvre.

Les supercondensateurs à base de polymères conducteurs sont de trois types, selon que l'on utilise le dopage positif d'un seul polymère (type I), le dopage positif de deux polymères n'ayant pas le même potentiel redox (type II), ou le dopage positif et négatif d'un même polymère (type III).

Les supercondensateurs à base de polymère conducteur de type I utilisent le polypyrrole (PPy)^{37,38}, la polyaniline (PANI)³⁹, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (noté PEDOT)⁴⁰... Ils ne fonctionnent généralement que dans une gamme de tension inférieure à 1V (figure I-9). Lorsque le système est déchargé, chacune des électrodes est à moitié dopée. Lors de la charge, l'électrode positive est totalement dopée alors que l'électrode négative est totalement dédopée. Ce système présente deux inconvénients : la chute ohmique lors de la décharge à l'électrode négative est très importante et, de par sa conception, on ne peut utiliser que la moitié de la capacité de charge des électrodes. En terme de vieillissement, la PANI ne semble pas, tant dopée avec LiPF₆ qu'avec HCl, présenter une bonne stabilité⁴¹ (passage de 107F/g à l'état initial à 84F/g après 9000 cycles), ce que confirme Fusalba *et al.*⁴² (40% de perte après 1000 cycles avec accroissement important de la résistance). Cependant, Bélanger *et al.* ont montré que le vieillissement de ce type de condensateur dépend du type d'électrolyte utilisé⁴³.

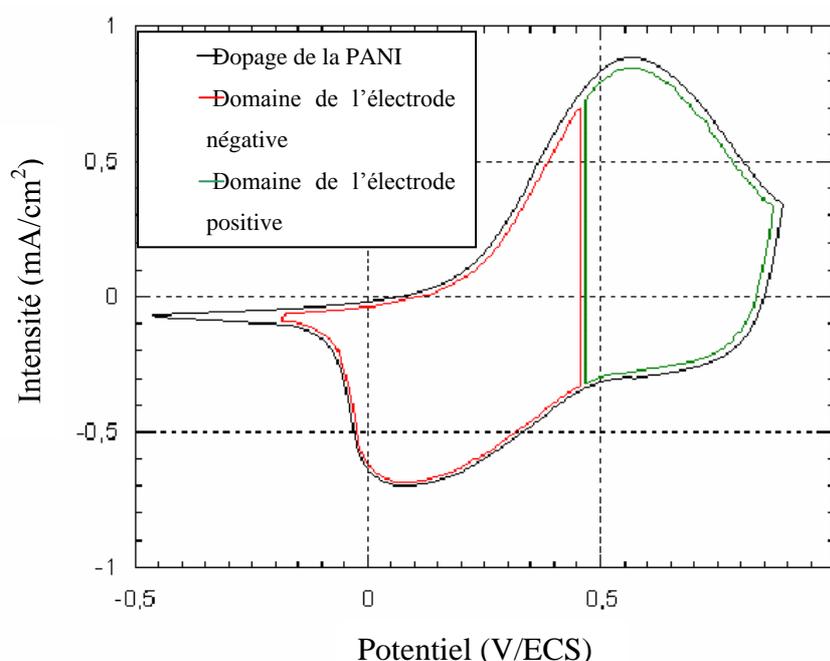


Figure I-9 : Voltamogramme du dopage positif d'une électrode de PANI et domaine de fonctionnement de chaque électrode dans un supercondensateur PANI/PANI de type I⁵⁴

Le type II comprend des assemblages tels que PPy-PANI⁴⁴, PPy-PMeT (poly(3-méthyl thiophène))⁴⁵, polythiophène-pMeT⁴⁶, pMeT-PFPT⁴⁷... Il permet d'augmenter la fenêtre de tension d'utilisation du condensateur jusqu'à environ 1,5V (figure I-10) et, dans le même temps, de pouvoir utiliser plus de la moitié de la capacité de charge de chaque polymère. L'étude du système pProDAT-PEDOT (poly (3,4-propylènedioxythiophène)-poly(3,4-

éthylènedioxythiophène) a permis de montrer l'influence du sel sur le vieillissement de ce type de condensateur. Avec un électrolyte à base de sel de lithium (LiBTI : lithium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide), le vieillissement est important (perte de 40% de la capacitance après 40000 cycles), alors qu'avec EMI-BTI (1-éthyl-3-méthyl-1-H-imidazolium-BTI), la perte de capacitance n'est que de 2% après 50000 cycles⁴⁷.

Lorsque les électrodes sont réalisées avec le même polymère dopé positivement ou négativement, le supercondensateur est alors de type III (figure I-11). C'est le cas notamment du polythiophène et de ses dérivés (polydithiène(3,4-b :3',4'-d)thiophène (p-DTT)⁴⁸, poly(4-fluorophénylthiophène) (ou P-4-FPT)⁴⁹, poly3-(3,4,5-trifluorophénylthio-phène)⁵⁰, poly3-(3,5-difluorophényldithiophène)⁵⁰, poly-4H-cyclopenta[2,1-b ;3,4-b']dithiopène-4-one (PCDT)^{51,52}, poly-4-dicyano-méthylène-4H-cyclopenta[2,1-b ;3,4-b']dithiopène-4-one (PCMT)⁵³, poly-6,8-di(2-cyano-2(2-thiényl))éthényl4(éthylènedioxy)-4H-cyclopenta[2,1-b ;3,4-b']dithiopène-4-one (PCET)⁵³, poly3-(3,4-difluorophényldithiophène)⁵⁴.

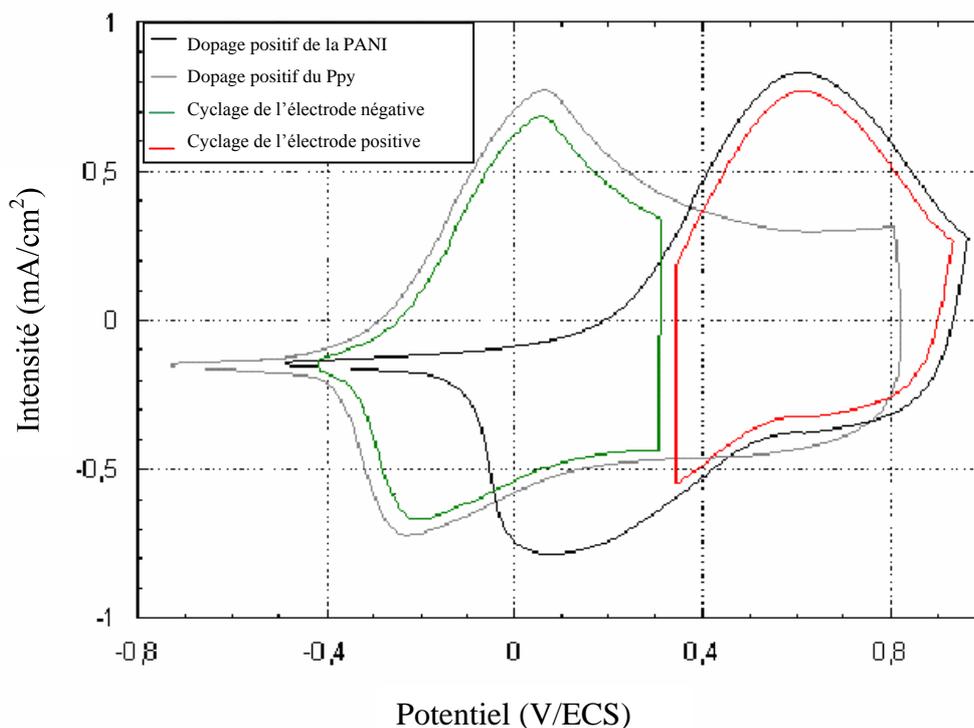


Figure I-10 : Voltammogrammes du dopage positif de la PANI et du PPy et domaine de fonctionnement de chaque électrode dans un supercondensateur PANI/PPy de type II⁵⁴

Les supercondensateurs de type III semblent être les plus prometteurs car ils permettent d'utiliser l'ensemble de la capacité des électrodes et d'atteindre des tensions de l'ordre de 3V (environ 2V lorsque le système est déchargé). Les électrolytes utilisés sont

généralement composés d'acétonitrile (solvant) et d'un soluté de type tétraéthylammonium tétrafluoroborate ou tétraéthylammonium trifluorométhylsulfonate. D'autre part, lorsque le système est chargé, les deux électrodes sont à l'état dopé et la résistance interne est donc faible⁵³.

Plus récemment, un autre polymère (le poly(1,5-diaminoanthraquinone ou poly DAAQ) est venu s'ajouter aux autres polymères « conventionnels ». Ce polymère présente l'avantage de fonctionner à 2,3V en ayant une conductivité assez importante (de l'ordre de 1S.cm^{-1}), et le supercondensateur peut délivrer une puissance et une énergie spécifiques assez élevées⁵⁴. Au cours du cyclage en milieu aqueux, le matériau est relativement stable sur une gamme de tension de l'ordre de 0,1-0,9V^{55,56}.

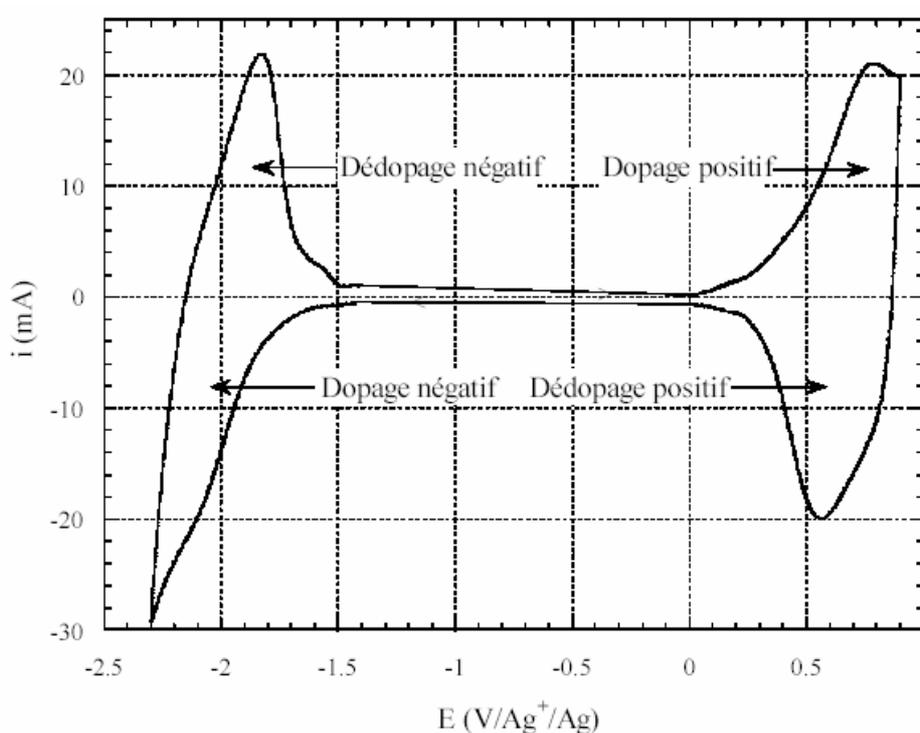


Figure I-11 : Voltamogramme représentant les dopages négatif et positif du polythiophène⁵⁴

Le diagramme de Ragone comparatif des trois types de dopages est présenté dans la figure I-12. Le type III semble effectivement le plus attrayant en terme d'énergie-puissance. Cependant, ce type de supercondensateur semble vieillir assez mal, même lorsqu'il est soumis à des conditions de vieillissement modérées (figure I-13). La tendance observée est globalement la même : dans le cas du parafluorophénylthiophène⁵⁷ et des polyphénylthiophènes fluorés⁵⁸, Laforgue et *al.* observent une chute de capacitance supérieure à 20% après seulement 200 cycles en milieu organique (Et_4N^+ , CF_3SO_3^- 1mol.L^{-1} dans l'acétonitrile) ; Soudan et *al.* ont montré une perte de l'ordre de 30 à 50% dans le cas des

poly(cyano-dihétéroarèneéthylène substitué)⁵⁹ ; Mastragostino et *al.* ont cependant obtenu de bons résultats (220F/g pour le dopage p et 165F/g pour le dopage n) avec le pMeT ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ 0,2mol.L⁻¹ dans le PC) sur 6000 cycles⁶⁰ (moins de 5% de perte de capacitance). Ces différences proviennent certainement du type de polymère utilisé et de la pureté des matériaux synthétisés.

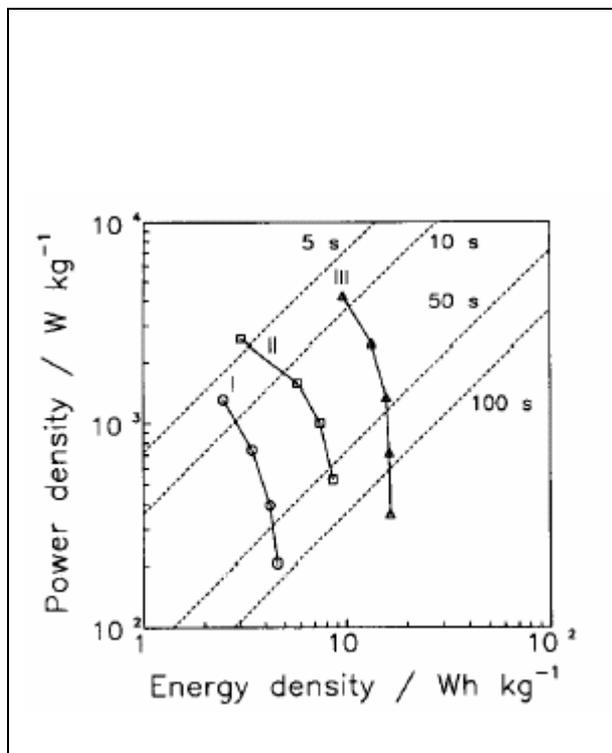


Figure I-12 : Diagramme de Ragone de supercondensateurs à base de PPy/PPy (type I), PPy/PMeT (type II), pDTT/pDTT (type III). Les lignes pointillées indiquent les constantes de temps de décharge⁶¹.

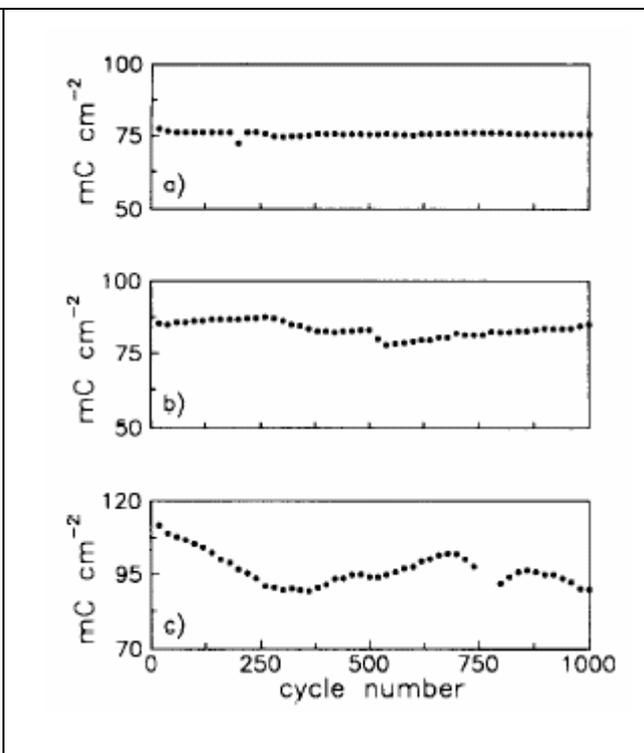


Figure I-13 : Décharge lors de cycles galvanostatiques répétés de supercondensateurs à base de PPy/PPy (type I, courbe a), entre 0 et 1,2V) ; PPy/PMeT (typeII, courbe b), entre 0 et 1,7V) ; pDTT/pDTT (type III, courbe c), entre 0 et 3V)⁶².

Plusieurs brevets concernant l'usage du polythiophène et de quelques-uns de ses dérivés dans les supercondensateurs ont été déposés au cours de ces dernières années^{62,63,64,65,66,67}.

1-2-3 Supercondensateurs hybrides polymère conducteur-oxyde métallique

Des supercondensateurs hybrides polymère conducteur/oxyde métallique ont été récemment proposés pour faire face à la résistance importante de l'électrode négative dans les condensateurs à base de polymères de type I. Le montage peut être effectué soit avec deux électrodes identiques composées d'un mélange de deux matières actives dans des proportions

différentes, soit en utilisant une matière active différente à chaque électrode. Ces hybrides permettent de diminuer le coût tout en conservant des capacités élevées et en améliorant la résistance interne des différentes électrodes. Deux solutions sont proposées : les électrodes composites ($\text{RuO}_2/\text{PEDOT}^{68}$, $\text{PANI}/\text{IrCl}_3^{69}$) et les véritables hybrides ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (composé d'insertion) à l'électrode négative et le polyfluorothiophène à la positive⁷⁰). Ce dernier système présente une capacité très intéressante (270F/g) avec une tension de 3V en milieu électrolytique LiPF_6 1M dans EC/DMC 1:1. Un autre condensateur à base de PANI et d'acier inox (450F pour l'objet fini) a récemment été proposé⁷¹. Sa tension d'utilisation est de 0,7V et le diagramme de Ragone montre une puissance et une énergie assez faibles ($2,8\text{W.kg}^{-1}$, $0,3\text{Wh.kg}^{-1}$).

2. Les carbones activés et leur utilisation dans les supercondensateurs

2-1 Les carbones activés

2-1-1 Généralités sur les carbones activés

Les carbones activés constituent une famille de matériaux adsorbants relativement bon marché qui ont été essentiellement développés au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Les applications sont aussi diverses que le piégeage d'espèces gazeuses ou liquides, les supports pour la catalyse hétérogène en chimie organique, la filtration de gaz, la décontamination de fumées, la filtration de l'eau, l'utilisation comme membranes échangeuses d'ions... Suivant les besoins, ils se présentent sous forme de poudres, fibres, tissus, granulés, ...

Les procédés de fabrication des carbones activés sont de deux types : l'activation dite « physique » et l'activation « chimique ». Lors de l'activation physique, le précurseur est carbonisé puis activé à une température comprise entre 900°C et 1100°C par l'action d'une atmosphère oxydante (CO_2 , vapeur d'eau...). Les pores dont la majorité étaient fermés suite à l'étape de carbonisation deviennent accessibles grâce à l'oxydation partielle du matériau. Ce procédé est généralement mis en œuvre avec des coquilles de noix de coco, des résines phénoliques, divers résidus végétaux ou sur des fibres de carbone⁷².

L'activation chimique est généralement réalisée en une seule étape en mélangeant le précurseur (sous forme pulvérulente par exemple) avec divers réactifs : l'acide phosphorique, la soude, la potasse, le chlorure de zinc... La température d'activation, plus faible que dans le

procédé précédent, dépend essentiellement du réactif. Le produit est ensuite lavé à l'eau afin d'éliminer les réactifs ou leurs produits de décomposition. Cette méthode est appliquée à des précurseurs tels que le bois, les noyaux de fruits et les résidus pétroliers. Il a été montré que la nature de l'atmosphère gazeuse utilisée lors de l'activation joue un rôle prépondérant dans les mécanismes d'activation⁷³.

Deux paramètres essentiels permettent de caractériser un carbone activé : sa porosité et sa fonctionnalité de surface. La méthode de synthèse permet de contrôler ces deux paramètres.

2-1-2 Porosité des carbones activés

Les carbones activés présentent généralement des isothermes d'adsorption d'azote de type I (exclusivement microporeux) ou de type IV (micro-mésoporeux), traduisant une porosité importante (figure I-14). Dans le cas de solides microporeux, l'adsorption d'une molécule de gaz est généralement favorisée sur l'adsorbant plutôt que sur une autre molécule de gaz. Ceci se traduit par l'adsorption d'une grande quantité d'azote à basse pression ($P/P_0 < 0,1$).

Lorsque le confinement des molécules de gaz n'est plus suffisant, c'est-à-dire, lorsque la distance entre deux surfaces d'adsorbant est plus grande, on assiste à un phénomène de condensation capillaire. La pression relative du gaz suit la loi de Kelvin

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{-2.\gamma.M.\cos\theta}{r.R.T} \text{ où } r \text{ est la distance entre parois de pores. La condensation}$$

capillaire au sein d'un matériau entraîne l'apparition d'une hystérésis entre la désorption et l'adsorption en raison de la coexistence de deux phases pour une même pression (phase gazeuse et pseudo-liquide). Pour une distance plus importante entre les parois de pores, le phénomène ne se produit plus et la théorie BET s'applique alors exactement. Selon l'IUPAC⁷⁴, lorsque la porosité est sondée par l'azote à 77K, on peut définir trois types de pores en tenant compte de la taille et des interactions mises en jeu au sein de ces pores:

- les micropores, dont la taille est inférieure à 2nm
- les mésopores, avec une taille comprise entre 2 et 50nm (phénomène de condensation capillaire)
- les macropores pour des tailles supérieures à 50nm

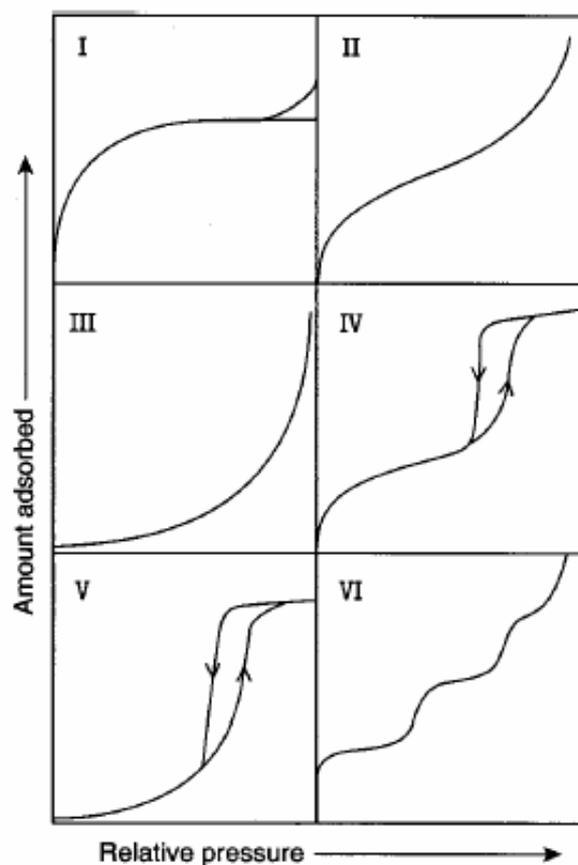


Figure I-14: Les différents types d'isothermes d'adsorption selon l'IUPAC⁷⁶

2-1-3 Fonctionnalité de surface des carbones activés

Quel que soit le mode d'activation employé, le matériau obtenu a des propriétés adsorbantes en raison de la grande porosité développée et de la présence de groupes fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés⁷⁵. Le nombre et la nature de ces groupes dépendent directement du procédé de production. Les différents groupes rencontrés à la surface d'un carbone activé sont de trois types : acides, basiques ou neutres (figure I-15). Le modèle présenté dans la figure I-16 est plus complet, car il montre la présence d'électrons en surface, lesquels sont mis en évidence par résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)⁸².

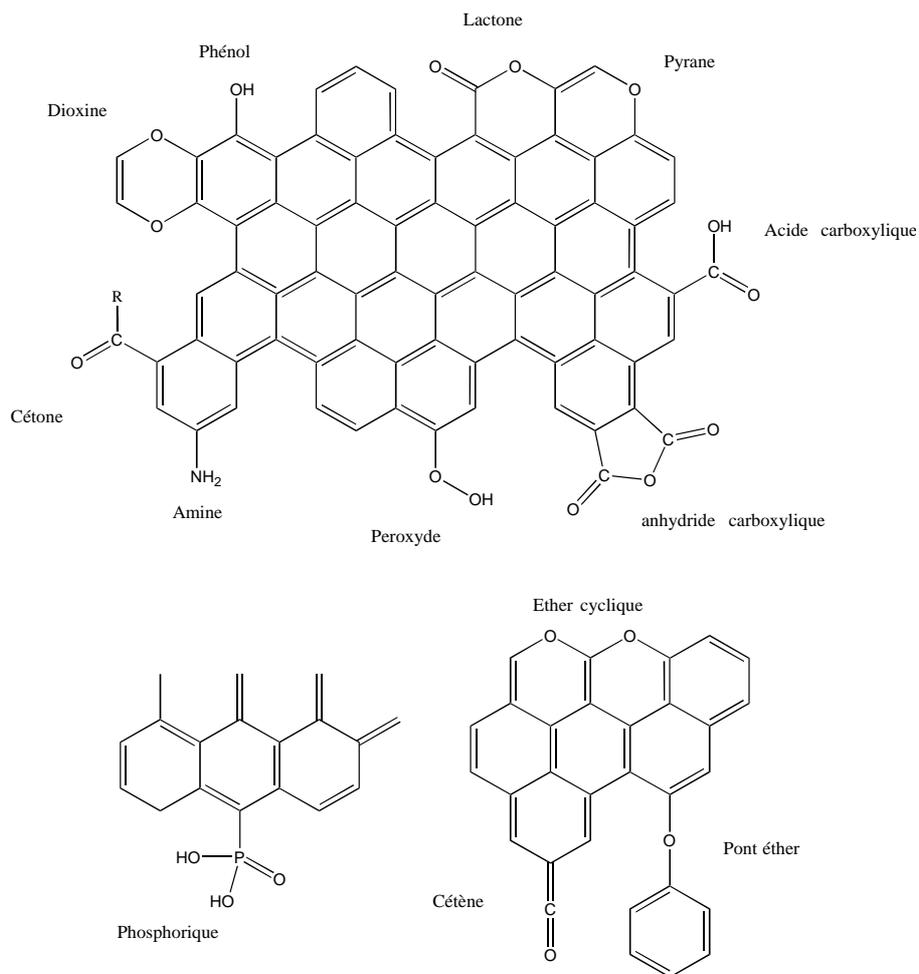


Figure I-15 : Groupes fonctionnels fréquemment rencontrés à la surface d'un carbone actif⁷⁶

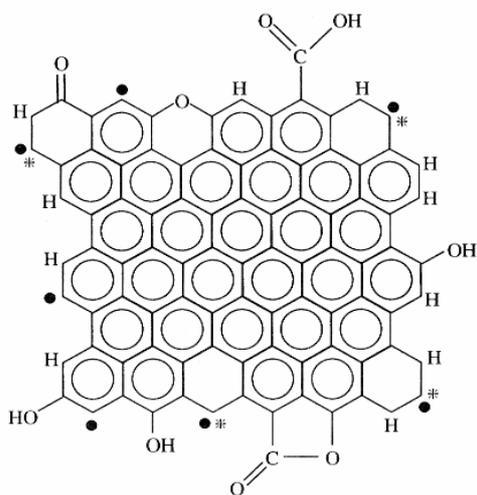


Figure I-16 : Représentation de la fonctionnalité de surface d'après Radovic. • représente un électron sigma non apparié. •* représente une paire sigma dans le plan avec un électron localisé π ⁷⁷

2-1-3-1 Analyse des carbones activés par résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE des carbones a été assez largement étudiée dans la littérature. La loi de Curie-Weiss permet de déterminer la quantité d'électrons localisés d'un matériau carboné :

$$T \cdot \chi = a \cdot T + b$$

(1) (2)

où a et b sont des constantes et T est la température de l'expérience en K. Le terme (1) se rapporte aux électrons de conduction, et (2) aux électrons localisés. Pour déterminer a et b, il faut donc effectuer des expériences RPE en faisant varier la température du matériau sur une gamme de températures suffisamment importante pour diminuer l'incertitude des valeurs.

Donnet *et al.*⁷⁸ ont montré que les noirs de carbone contiennent des électrons localisés et que l'étude de leur réactivité avec l'AIBN (azobisisobutyronitrile, générateur de radicaux libres) conduit aux deux propositions suivantes :

- Les centres localisés ne réagissent pas avec les radicaux libres organiques
- Ces centres localisés peuvent réagir avec les radicaux organiques et dans ce cas :
 1. la quasi-totalité de ces centres est inaccessible aux réactifs organiques dans les conditions opératoires habituelles
 2. ils ne peuvent pas migrer vers la surface de la particule.

Antonowicz⁷⁹ a montré que le traitement de carbones par l'oxygène pour une température comprise entre 700°C et 1000°C génère deux phénomènes ayant des effets contraires pour la concentration de radicaux. Le premier est la formation de radicaux dont le nombre augmente avec la pression d'oxygène et la température. Le deuxième est une destruction exponentielle des radicaux avec la température. Cet auteur a également montré que les molécules d'oxygène fortement adsorbées sur ou à proximité des spins localisés du carbone sont la cause de l'accroissement de l'absorption⁸⁰.

Voudrias *et al.*⁸¹ ont étudié l'importance des radicaux libres présents en surface sur la réactivité de carbones activés ayant subi des traitements aqueux. Ils ont conclu que le traitement d'un carbone activé par HClO en milieu aqueux permet d'augmenter considérablement la quantité d'électrons localisés, de $3 \cdot 10^{18}$ spins/g pour le carbone initial à $9,4 \cdot 10^{18}$ pour le même carbone traité par HClO. Ces mêmes auteurs proposent également un mécanisme de propagation de réactions utilisant les radicaux libres créés par l'ajout de HClO sur les groupes de surface du carbone. Donnet *et al.*⁸² ont montré que des groupes tels que les quinones et les semi-quinones d'un carbone peuvent être associés à la présence de radicaux

libres et que la quantité de radicaux augmente avec la surface spécifique des noirs de carbones. Ishii et Kaneko⁸³ ont confirmé ce résultat dans le cas des carbones microporeux (figure I-17), et l'ont corrélé avec la désorganisation du matériau.

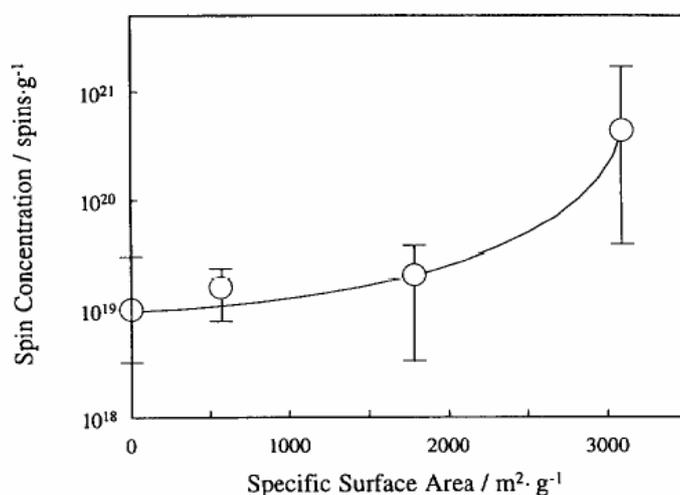


Figure I-17 : Evolution de la quantité de spins d'un carbone activé avec la surface spécifique

2-1-3-2 Analyse des fonctions de surface des carbones activés

La surface d'un carbone activé présente une hétérogénéité chimique en raison de la différence d'électronégativité entre les hétéroatomes et le carbone. La force relative des groupes de surface est décrite en prenant en considération leur constante de dissociation K_a . Les acides carboxyliques ont des valeurs de pK_a comprises entre 2 et 6 alors que le pK_a des phénols⁸⁴ est généralement compris entre 8 et 10. Les carbones activés ayant peu de groupes oxygénés de surface sont basiques⁸⁵. Les groupes de surface de type chromène et pyrone contribuent également au caractère basique de la surface d'un carbone activé⁸⁶.

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la nature et la quantité des groupes de surface a été proposée par Boehm et est basée sur un titrage acido-basique⁸⁷. Dans cette méthode, on considère qu'une base d'une force donnée neutralise uniquement les acides dont le pK_a est inférieur ou égal à celui de la base. Les bases utilisées sont les suivantes : hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3 , $pK_a=6,37$), carbonate de sodium (Na_2CO_3 , $pK_a=10,25$), hydroxyde de sodium (NaOH , $pK_a=15,74$) et éthanolate de sodium (NaOC_2H_5 , $pK_a=20,58$). Compte tenu de ces pK_a , on admet que l'hydrogencarbonate de sodium neutralise les acides carboxyliques, le carbonate de sodium neutralise les acides carboxyliques et les lactones, la soude neutralise les acides carboxyliques, les lactones et les phénols, tandis que l'éthanolate de sodium réagit avec l'ensemble de ces espèces plus les cétones. Le titrage par l'acide chlorhydrique permet de déterminer la quantité de groupes basiques.

D'autres méthodes ont été proposées pour analyser les groupes de surface d'un carbone : la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)^{88,89,90}, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)⁹¹, les titrages potentiométriques^{92,93,94}, la thermodésorption programmée (TPD)⁹⁵, ou même l'enthalpie d'immersion^{96,97}.

Aucune de ces méthodes n'est à même de pouvoir relier complètement les informations concernant la quantité et les types de groupes de surface d'un carbone. La méthode de Boëhm est simple et rapide à mettre en œuvre. Son défaut est de considérer que les groupes dosés contiennent uniquement de l'oxygène. Les groupes contenant de l'azote, du phosphore ou du soufre, qui ont des pK_a dans la gamme étudiée, vont contribuer à surestimer la quantité d'oxygène. Le titrage potentiométrique permet de classer les pK_a des différentes espèces présentes. Cependant, en raison du nombre de configurations des hétéroatomes à la surface du carbone, deux configurations différentes peuvent avoir le même pK_a , ce qui rend impossible une classification exacte des espèces. Les mesures de TPD permettent généralement de confirmer les données obtenues par les titrages, mais la quantité de groupes estimée est de l'ordre du double de celle obtenue par le titrage. Dans le cas de l'XPS, la difficulté réside dans l'attribution des différentes contributions de l'oxygène. L'infrarouge permet de déterminer qualitativement les groupes présents, mais il est très difficile de faire une estimation quantitative en raison de la variété des groupes et de l'absorption importante du carbone.

La mesure qualitative et quantitative des groupes de surface a été effectuée sur de nombreux carbones activés commerciaux^{98,99} ou ayant subi des modifications^{100,101}.

2-1-4 Modèles structuraux et microtexturaux de carbones activés

De nombreux modèles ont été proposés au cours des dernières décennies. Quel que soit le modèle proposé, il apparaît toujours difficile de rendre simultanément compte de la chimie de surface et de la porosité. Le premier modèle provient d'observations effectuées par microscopie électronique à balayage (MEB, figure I-18) et des observations expérimentales prenant en compte que les carbones activés permettent de filtrer des gaz et des liquides dont la taille des molécules est différente¹⁰². De ces observations, il a été imaginé qu'un carbone activé se présentait comme une structure quasiment fractale. Cependant, compte tenu du fait qu'un carbone activé peut présenter une isotherme de type I, c'est-à-dire sans mésopores, le modèle de la figure I-18 paraît tout de même peu probable.

Les observations effectuées par microscopie électronique par transmission (MET, figure I-19) ont permis de proposer un modèle basé sur l'imbrication de feuillets courbes de

graphène¹⁰³. Ce modèle rend compte de la porosité mais pas de la fonctionnalité de surface. De plus, il est connu que la courbure d'un feuillet de graphène ne peut s'expliquer qu'à la faveur de la présence de lacunes, de cycles à 5 et à 7 carbones ou d'hétéroatomes, ce dont ne rend pas compte ce modèle.

Le modèle de la figure I-20 a été établi à partir de différentes données expérimentales (microscopie électronique par transmission, diffusion des rayons X aux petits angles et diffraction des rayons X) et par la simulation numérique (Monte-Carlo)¹⁰⁴. Le « raccordement » des données expérimentales et simulées a permis d'expliquer la courbure des feuillets de graphène (généralement de l'ordre de la taille du coronène). La porosité est également assez bien décrite. Cependant, la taille de la structure simulée semble trop petite et la fonctionnalité de surface n'est pas représentée.

Le dernier modèle (figure I-21) tient compte de la microtexture et de la fonctionnalité de surface d'un carbone activé¹⁰⁵. Il peut constituer une base pour comprendre ce que représente un carbone activé. Cependant, il est difficile de croire que les feuillets ne sont connectés les uns aux autres que par des atomes de carbone sp^3 ou bien par des hétéroatomes. En supposant cela, les carbones activés ne seraient pas conducteurs, ce qui n'est pas cas. Des atomes de carbone sp^2 sont donc indispensables et la courbure ne peut s'expliquer que par la combinaison de cycles à 5 et 7 carbones.

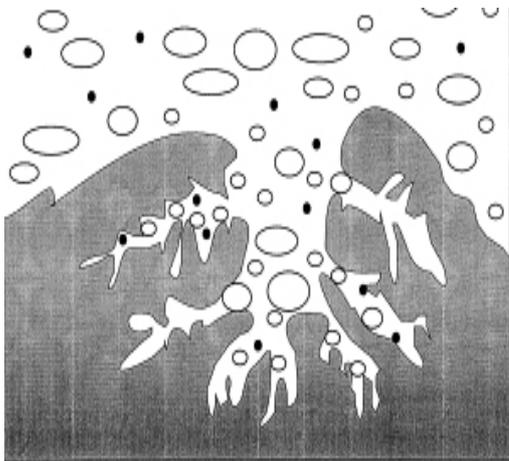


Figure I-18 : Modèle de carbone activé issu de la microscopie électronique à balayage (Jones¹⁰⁴)

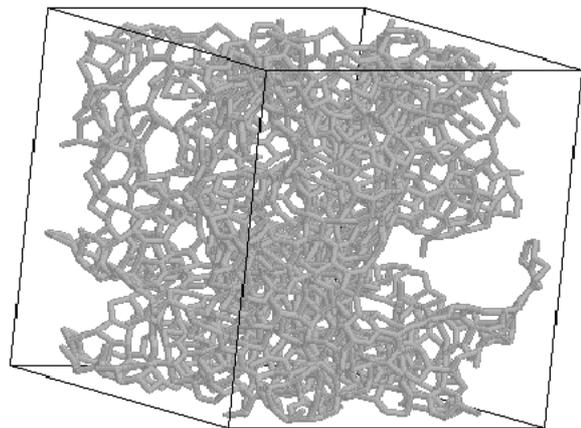


Figure I-20 : Modèle de carbone activé suggéré par la simulation numérique couplée à la microscopie électronique par transmission (Pikunic et al.¹⁰⁶)

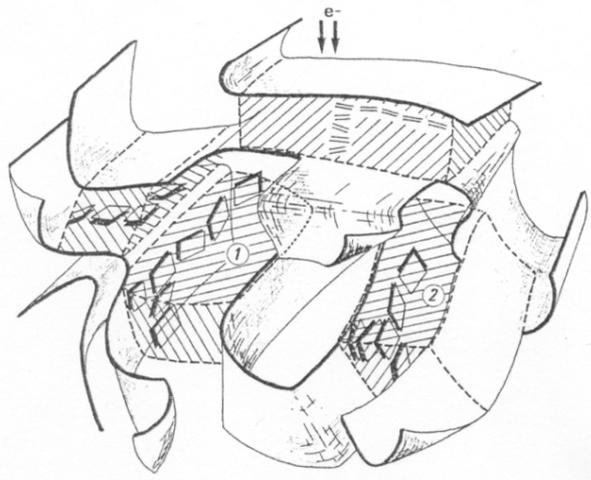


Figure I-19 : Modèle de carbone activé suggéré par les observations de microscopie électronique par transmission (Oberlin et *al.*¹⁰⁵)

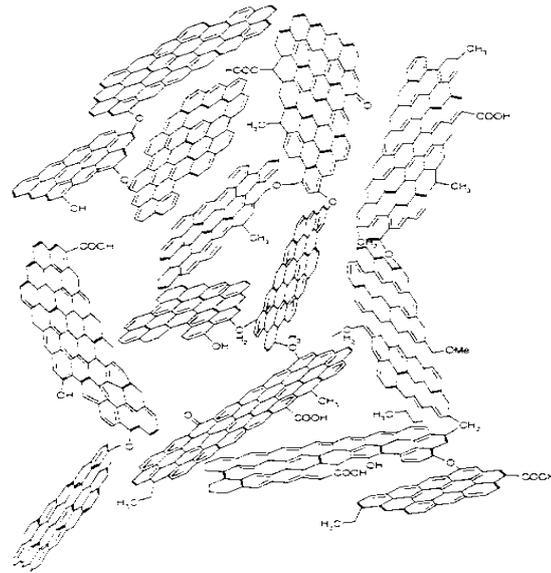


Figure I-21 : Modèle de carbone activé tenant compte de la microtexture et de la fonctionnalité de surface (Gautier¹⁰⁷)

2-2 Supercondensateurs à base de carbones activés

Ce sont ces supercondensateurs qui sont actuellement développés industriellement, en raison de leur faible coût de fabrication par rapport aux autres types. Les supercondensateurs à base de carbones activés en milieu aqueux ou organique fonctionnent sur le principe de la double couche électrochimique formée entre les ions de l'électrolyte et la surface du carbone. Les carbones généralement choisis ont une surface spécifique BET importante (800 à 2500m²/g). L'objectif est d'augmenter la surface accessible aux ions formant la double couche, paramètre contrôlant directement la capacitance et donc l'énergie.

2-2-1 Influence de la porosité sur la capacitance des supercondensateurs

Plusieurs études sur l'influence de la porosité et de la distribution de taille de pore montrent qu'environ un quart de la surface spécifique mesurée à l'azote est accessible par les électrolytes couramment utilisés^{106,107}. Cela justifie donc l'absence de proportionnalité observée dans les figures I-22 et I-23 entre la capacitance et la surface spécifique BET, tant en milieu aqueux qu'en milieu organique.

Guo *et al.*¹⁰⁸ ont récemment confirmé cette idée en montrant que pour un carbone dont la surface BET est seulement de 1300m²/g, on peut atteindre une capacitance de 175F/g en

milieu aqueux si la taille de pores est optimisée par différentes méthodes d'activation (NaOH, KOH et ZnCl₂).

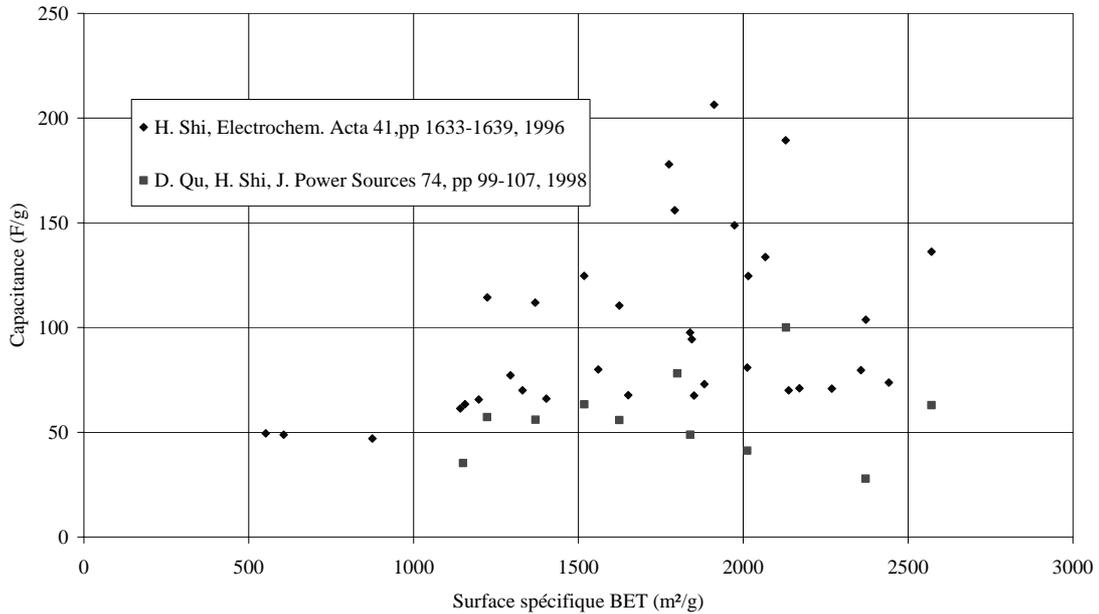


Figure I-22 : Capacitance en milieu aqueux (KOH 30%) de nombreux carbones activés en fonction de leur surface spécifique BET mesurée à l'azote

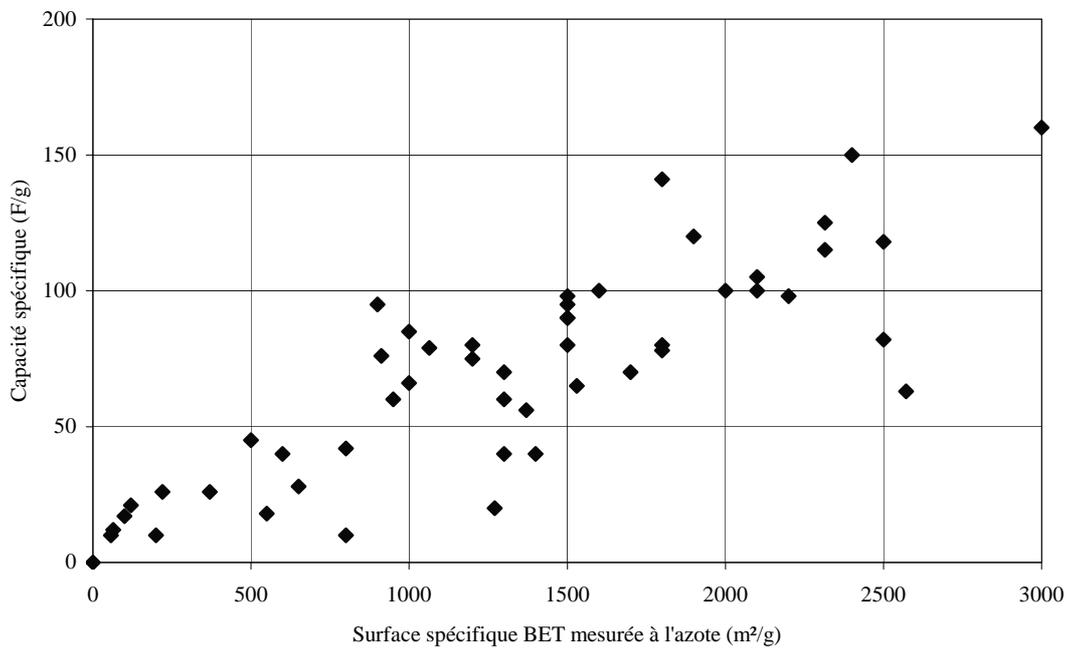


Figure I-23 : Capacitance en milieu organique (Et₄NBF₄ dans le PC ou dans l'acétonitrile) de nombreux carbones activés en fonction de leur surface spécifique BET mesurée à l'azote.
Valeurs extraites de nombreuses publications et brevets.

Les valeurs de capacitance des carbones activés sont généralement de l'ordre de 100 à 200F/g en milieu aqueux, et de 50 à 150F/g en milieu organique. Ces valeurs plus importantes en milieu aqueux s'expliquent par la plus faible taille des ions solvatés, par la pseudo-capacitance pouvant s'ajouter, ainsi que par une constante diélectrique élevée. Cependant, sachant que l'énergie stockée est proportionnelle au carré de la tension de fonctionnement, le milieu organique est préféré pour le développement des supercondensateurs de nouvelle génération.

2-2-2 Perte de performance des supercondensateurs par vieillissement et par autodécharge

L'effet positif ou négatif des groupes de surface sur les performances des supercondensateurs est controversé. La présence de ces groupes semble souhaitable en milieu aqueux pour la contribution pseudocapacitive qu'ils apportent à la capacitance totale (réactions redox des groupes de surface)^{109,110,111}. Cette contribution a été initialement prévue par Delahay^{112,113}, puis généralisée tant pour les milieux aqueux¹¹⁴ que pour les milieux organiques¹¹⁵ par Schultze et Koppitz dans les années soixante-dix.

Cependant, Sullivan *et al.*¹¹⁶ ont montré qu'un excès d'oxygène accroît la résistance du matériau, ce que confirment Momma *et al.*¹¹⁷ en milieu aqueux et Qiao *et al.* en milieu organique¹¹⁸. La première équipe a aussi montré qu'un carbone vitreux oxydé puis réduit présente une capacitance plus importante et une résistance plus faible que le carbone vitreux uniquement oxydé¹¹⁹.

En milieu aqueux, les groupes acides sont néfastes car¹²⁰ :

- Ils provoquent le dégagement de gaz à faible potentiel (ce que confirment Mayer *et al.*¹²¹)
- Ils réduisent considérablement le temps de vie des supercondensateurs¹²².

Cependant, Qu¹²³ a récemment montré que la capacitance est liée à la mouillabilité du carbone par un électrolyte aqueux, laquelle dépend nécessairement du type de groupes de surface présents. La mouillabilité contribue notamment à augmenter l'adhésion entre le carbone et le liant servant à fabriquer les électrodes¹²⁴.

Pour les condensateurs fonctionnant en milieu organique, Morimoto *et al.* ont montré que la diminution de capacitance au cours du fonctionnement est liée au taux d'oxygène¹²⁵. Plus le carbone activé est riche en oxygène, plus la quantité de gaz dégagé est importante (essentiellement de l'hydrogène provenant de l'électrolyse de l'eau). Nakamura *et al.* ont

montré que plus le taux d'oxygène¹²² d'un carbone est faible, plus la fenêtre de tension utilisable est grande. En conséquence, en milieu organique, le choix doit donc se porter sur un carbone pauvre en oxygène, et plus précisément ayant peu de groupes carboxyliques.

Selon Yoshida *et al.*¹²⁶, le courant de fuite, c'est-à-dire une partie de l'autodécharge d'un supercondensateur à base de carbone activé fonctionnant en milieu organique, est lié à la quantité de groupes acides carboxyliques de surface.

D'après les études théoriques de Conway *et al.*¹²⁷, l'autodécharge peut être de trois types :

- Si le condensateur est surchargé au-delà de la tension limite de décomposition de l'électrolyte, l'autodécharge correspond à une chute spontanée de la surtension η jusqu'à une valeur nulle.
- Si le matériau et/ou l'électrolyte du condensateur contiennent des impuretés, elles peuvent être oxydées ou réduites au-delà d'un certain potentiel. Dans le cas de concentrations faibles, l'autodécharge par processus redox est contrôlée par la diffusion. Dans le cas de concentrations assez importantes, on assiste à un effet de navette entre les électrodes positives et négatives du condensateur.
- Enfin, si le condensateur a une résistance de fuite due par exemple à une fuite du supercondensateur ou un contact électrode positive-électrode négative, l'autodécharge prendra place sous la forme d'un effet de couple galvanique.

Ricketts et Ton-That¹²⁸ relient le phénomène d'autodécharge d'un supercondensateur fonctionnant en milieu organique à :

- la diffusion des ions en provenance de régions où ils se sont accumulés pendant la charge du condensateur.
- la perte de charge à travers l'interface carbone-électrolyte pouvant provenir de groupes de surface.

La diminution de capacitance et l'augmentation de résistance au cours du fonctionnement, ainsi que l'autodécharge, sont les principaux facteurs empêchant la mise sur le marché de supercondensateurs à électrolyte organique. Les publications relatives au vieillissement sont peu nombreuses en raison du caractère confidentiel de ces informations dans le milieu industriel. Pour cette raison, nous avons entrepris une recherche

bibliographique tant dans les journaux scientifiques que dans les brevets. La recherche sur les supercondensateurs à base de carbone activé en milieu organique est essentiellement effectuée dans l'industrie et débouche généralement sur le dépôt de brevets, nombreux depuis 45 ans.

Nous avons choisi de diviser cette étude bibliographique, majoritairement des brevets, en trois périodes distinctes tenant compte de l'évolution industrielle et de l'optimisation des caractéristiques des supercondensateurs.

2-2-3 Prémices du développement des supercondensateurs à base de carbones activés

Le premier brevet décrivant ce mode de stockage de l'énergie et utilisant un carbone de haute surface spécifique date de 1957¹²⁹. Le charbon (noir d'acétylène) est pressé autour d'un collecteur métallique, et l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique dans l'eau ; la capacitance obtenue est de l'ordre de $0,6\text{F}/\text{cm}^3$. A la fin des années 60, Sohio a mis sur le marché un supercondensateur en milieu acide sulfurique concentré à base de charbon actif dont la surface spécifique est de l'ordre de $1000\text{m}^2/\text{g}$ ¹³⁰. Les auteurs mentionnent que des électrolytes organiques comme l'acétonitrile, les carbonates ou les pyrrolidones avec des sels quaternaires de type ammonium peuvent aussi être utilisés. Ils remarquent aussi qu'après quelques cycles, la capacitance est plus élevée. Les données contenues dans ce brevet constituent la base du développement des supercondensateurs fonctionnant avec une matière active en carbone activé.

En 1972, IBM a déposé un brevet concernant un « condensateur électrochimique à double couche » fabriqué en milieu KOH ou acide sulfurique avec un charbon actif¹³¹. La capacitance obtenue est de l'ordre de $40\text{F}/\text{g}$ d'électrode en milieu sulfurique. Les auteurs signalent que les problèmes majeurs rencontrés sont la tenue du matériau sur le collecteur et les fuites d'électrolyte. La résolution de ce problème est cruciale pour éviter l'augmentation de résistance et la diminution de capacitance.

La même année, Zykov *et al.*¹³² proposent d'ajouter du noir de carbone au charbon actif et de fabriquer une pâte avec un polymère pour rendre la masse active plus conductrice. L'ajout de percolant permet de réduire considérablement la contribution de la résistance du carbone activé. Ce brevet est à la base de nombre de brevets actuels utilisant une technologie d'enduction ou par laminage. La Standard Oil Co. a utilisé une application du brevet précédent pour fabriquer des supercondensateurs¹³³ par laminage d'une pâte composée de charbon actif, de noir de carbone et d'isobutylène-isoprène rubber sur un collecteur en nickel.

En 1984, la CGE se positionne dans le domaine des « condensateurs à double couche électrochimique » en utilisant un charbon actif et un électrolyte solide « comportant un polymère complexant conducteur ionique, un sel alcalin ionisable et un additif à fonction amide »¹³⁴. La capacitance de l'élément fini est inférieure à un Farad.

2-2-4 Le développement technologique des supercondensateurs (1988-1997)

Pendant une décennie, la recherche industrielle a tenté de proposer des solutions pour fabriquer des supercondensateurs dont la fiabilité est accrue et le vieillissement amoindri. De plus, à partir de 1990, le département de l'énergie (DOE) des Etats-Unis a mis en place un programme d'aide financière aux entreprises appartenant à l'USABC (US Advanced Battery Consortium) afin de développer des supercondensateurs pour les véhicules électriques. L'intérêt pour les condensateurs électrochimiques est alors grandissant, entraînant une augmentation du nombre de brevets déposés sur le sujet.

En 1988, Morimoto *et al.* ont proposé d'enduire les collecteurs de courant par un film constitué d'un mélange de carbone activé et d'un liant (type PTFE) et d'utiliser un électrolyte de type Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile ou dans le sulfolane (tétrahydrothiophène-1,1-dioxyde) ou un de ses dérivés. Dans le sulfolane, les capacitances massiques obtenues sont d'environ 90F/g d'électrode¹³⁵. Ce brevet sera à la base de beaucoup d'autres visant à industrialiser des supercondensateurs dont les électrodes sont préparées par voie aqueuse. Cette voie est moins coûteuse, car elle permet d'éviter le retraitement des effluents organiques.

L'année suivante, les mêmes auteurs proposent de laminier à chaud un mélange de PTFE/carbone activé/noir de carbone sur une plaque métallique. L'utilisation de ce matériau composite avec un électrolyte du type tétraéthylammonium trifluorométhane sulfonate ($\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$) dans le carbonate de propylène¹³⁶ permet d'obtenir une capacitance volumétrique de l'ordre de 45F/cm³.

En 1990, afin d'augmenter la densité de matière sur les collecteurs, Tsuchiya *et al.* proposent d'utiliser un mélange de carbones activés de tailles de grains très différentes¹³⁷. La même année, NEC^{138,139} construit un prototype de 2920F (résistance série : 0,1 Ω). Les électrodes sont composées d'un mélange de carbone activé et de polyacènes liés par une résine. Les polyacènes sont des matériaux obtenus par pyrolyse incomplète de résine phénol-formaldéhyde en atmosphère non-oxydante. Ils se distinguent des carbones activés, notamment par un taux d'oxygène et une densité plus élevés. L'avantage d'utiliser des polyacènes est, selon les auteurs, d'augmenter la capacitance volumétrique (capacitance de l'ordre de 100F/cm³).

Matsushita¹⁴⁰ a repris le système classique de l'enroulement concentrique des électrodes utilisé pour les condensateurs diélectriques. Les électrodes sont obtenues par induction d'une suspension aqueuse de carbone activé et de CMC (carboxyméthylcellulose) sur un film d'aluminium, et sont séparées par une membrane poreuse. Cette méthode sera très vite reprise par l'ensemble des concurrents car elle permet d'augmenter considérablement la capacitance volumique et d'utiliser un procédé de fabrication quasi-continu.

Outre les optimisations concernant la fabrication des supercondensateurs, des recherches sont menées pour optimiser l'électrolyte. Pour augmenter la capacitance, Medtronic suggère d'utiliser un sel de lithium dissout dans des solvants tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le 2-méthyltétrahydrofurane, le sulfolane ou le triglyme (triéthylène glycol diméthyl éther)¹⁴¹. L'ion lithium peut accéder à des pores plus petits que ceux accessibles par des cations de type tétraalkylammonium, car il perd son cortège de solvation lors de la formation de la double couche de Helmholtz. A cause du fort pouvoir polarisant du lithium, les sels de lithium en solution sont néanmoins moins conducteurs que les sels de types alkylammonium, comme le montre le tableau I-4.

Electrolyte	Carbonate de propylène (PC)	g-butyrolactone (GBL)	Diméthylformamide (DMF)	Acétonitrile (AC)
LiBF ₄	3,4	7,5	22	18
Me ₄ NBF ₄	2,7	2,9	7,0	10
Et ₄ NBF ₄	13	18	26	56
Pr ₄ NBF ₄	9,8	12	20	43
Bu ₄ NBF ₄	7,4	9,4	14	32
LiPF ₆	5,8	11	21	50
Me ₄ NPF ₆	2,2	3,7	11	12
Et ₄ NPF ₆	12	16	25	55
Pr ₄ NPF ₆	6,4	11	19	42
Bu ₄ NPF ₆	6,1	8,6	13	31
LiClO ₄	5,6	11	20	32
Me ₄ NClO ₄	2,9	3,9	7,8	7,7
Et ₄ NClO ₄	11	16	24	50
Pr ₄ NClO ₄	6,3	11	17	35
Bu ₄ NClO ₄	6,0	8,1	12	27
LiCF ₃ SO ₃	1,7	4,3	16	9,7
Me ₄ NCF ₃ SO ₃	9,0	14	24	46
Et ₄ NCF ₃ SO ₃	11	15	21	42
Pr ₄ NCF ₃ SO ₃	7,8	11	15	31
Bu ₄ NCF ₃ SO ₃	5,7	7,4	11	23

Tableau I-4: Conductivité d'électrolytes organiques (1mol.L⁻¹, à 25°C) en mS/cm ¹⁴²

Compte tenu des fortes valeurs de conductivité des solutions dans l'acétonitrile par rapport aux autres solvants, l'utilisation de Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile comme électrolyte s'est rapidement généralisée. Seule l'industrie japonaise préfère remplacer l'acétonitrile, en raison de sa toxicité, par le carbonate de propylène.

2-2-5 Les débuts de l'industrialisation des supercondensateurs à base de carbone activé fonctionnant en milieu organique

L'expérience acquise au cours de la décennie 1988-1997 a permis alors de proposer des supercondensateurs aux performances accrues. Cependant, comme le vieillissement est un paramètre crucial pour l'industrialisation du produit, les industriels ont décidé d'effectuer des recherches sur les différents constituants des supercondensateurs. Dans un premier temps, de nouvelles matières actives ont été proposées. Ensuite, la chimie de surface a été évoquée comme étant un facteur central du vieillissement. Enfin, des efforts ont été consacrés à l'optimisation du séparateur et de l'électrolyte.

2-2-5-1 Les différentes matières actives proposées

Diverses formes de carbones ont été utilisées pour fabriquer la matière active des supercondensateurs :

- pastilles de méthylcellulose carbonisée puis activée (surface de l'ordre de $900\text{m}^2/\text{g}$). Les auteurs¹⁴³ affirment que la capacitance volumétrique est de l'ordre de $58\text{F}/\text{cm}^3$ de condensateur. Ils ne précisent ni l'électrolyte utilisé, ni la manière de fabriquer l'électrode....
- carbone microporeux obtenu par l'activation de carbonisats de PVDF ou de PVC¹⁴⁴. Les capacitances massiques et volumiques annoncées respectivement comprises entre 120 et $315\text{F}/\text{g}$ et de l'ordre de $200\text{F}/\text{cm}^3$ sont très élevées pour ce type de carbone.
- nanotubes de carbones. Frackowiak *et al.* ont montré que l'activation de nanotubes multiparois permet de faire croître la capacitance de $15\text{F}/\text{g}$ pour les nanotubes initiaux ($220\text{m}^2/\text{g}$) à $65\text{F}/\text{g}$ pour des nanotubes activés ($880\text{m}^2/\text{g}$)¹⁴⁵ en milieu organique (Et_4NBF_4 1,4M dans l'acétonitrile). Les nanotubes multiparois donnent des valeurs de capacitance volumique de $17\text{F}/\text{cm}^3$ en milieu organique¹⁴⁶ et entre 15 et $25\text{F}/\text{cm}^3$ en milieu sulfurique¹⁴⁷. Les résultats

obtenus pour les nanofibres de carbone¹⁴⁸ semblent être du même ordre de grandeur (28F/g).

Etant donné le prix des nanotubes de carbone, leur utilisation comme matière active semble irréaliste. En revanche, ils pourraient trouver une application intéressante comme percolant des électrodes.

- aérogels¹⁴⁹ et xérogels de carbone. Les surfaces spécifiques de ces aérogels sont de l'ordre de 800m²/g et les capacitances volumique et massique sont respectivement de 20F/cm³ et 95F/g¹⁵⁰. Les aérogels peuvent se présenter sous forme de monolithes, de poudres, de microsphères ou même de films fins. Une étude récente montre que la capacitance volumique en milieu aqueux des aérogels sous forme de monolithe est de 44F/cm³ pour des aérogels non activés ($S_{\text{BET}}=530\text{m}^2/\text{g}$) et de 53F/cm³ lorsqu'ils sont activés ($S_{\text{BET}}=920\text{m}^2/\text{g}$)¹⁵¹. Avec ces carbones, l'autodécharge et le vieillissement en milieu aqueux sont relativement faibles devant ceux de carbones superactivés de type Maxsorb¹⁵². L'utilisation de monolithes permettrait de s'affranchir des contacts intergranulaires et de l'augmentation de la résistance au cours du temps de fonctionnement. Cependant, ces matériaux sont très coûteux et ne sont pas viables pour cette application.

2-2-5-2 Optimisation de la porosité des carbones activés

Une solution intéressante pour optimiser les performances consiste à choisir des carbones dont la taille de pores est adaptée à la taille des ions. Ainsi, il a été proposé d'utiliser deux carbones différents pour les électrodes positive et négative, tenant compte du fait que les rayons ioniques de l'anion et du cation ne sont pas les mêmes (entre 0,348nm¹⁵³ et 0,40nm¹⁵⁴ pour $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ et entre 0,22nm¹⁵⁵ et 0,245nm¹⁵⁶ pour BF_4^-). Le tableau I-5 montre que la capacitance est élevée et la résistance est faible lorsque la taille des pores est plus faible à l'électrode positive qu'à l'électrode négative¹⁵⁷. Lorsque les électrodes sont inversées, on remarque une diminution de la capacitance et une forte augmentation de la résistance. Cela prouve bien qu'il existe un compromis à trouver entre la taille des ions et la taille des pores du carbone.

	Electrode négative	Electrode positive	Capacité volumique (F/cm ³)	Résistance interne (mΩ)
Supercondensateur 1	A	B	26,6	24
Supercondensateur 2	A	A	20,8	23
Supercondensateur 3	B	B	27,5	257
Supercondensateur 4	B	A	18,8	243

Tableau I-5 : Effet de la taille des pores sur la capacitance volumique et la résistance interne.

L'électrode B a des pores plus petits que l'électrode A.

Asahi Glass Co. a préconisé que les carbones utilisés comme matériau d'électrode de supercondensateur aient les caractéristiques poreuses suivantes : les macropores doivent au plus représenter 10% du volume poreux, les pores de 2 à 20nm 40 à 60%, le reste devant être constitué de pores de moins de 2nm (micropores)¹⁵⁸. La surface spécifique doit être comprise préférentiellement entre 1000 et 1500m²/g et non entre 2000-2500m²/g comme l'affirmait Morimoto *et al.* quelques années auparavant¹⁵⁹. Kureha conseille des surfaces comprises entre 800 et 2000m²/g et encore plus préférentiellement entre 1050 et 1800m²/g¹⁶⁰. Les études effectuées par Matsushita confirment l'utilisation de carbones activés ayant des surfaces spécifiques BET de l'ordre de 1500m²/g et non 2500m²/g. Ces carbones sont obtenus par activation à relativement basse température (750-850°C) par des hydroxydes d'alcalins¹⁶¹. Dans le même ordre d'idée, Endo *et al.*¹⁶² proposent d'utiliser des carbones activés dont la surface spécifique est inférieure à 1500m²/g. Le meilleur résultat en terme de capacitance est obtenu pour un carbone activé à la potasse dont le précurseur est une résine de chlorure de vinyle. La surface spécifique est de 700m²/g, et les capacitances massiques et volumiques sont respectivement de 168F/g et 148F/cm³. Ces performances sont très attrayantes comparées à celles d'un carbone dont la surface BET est de 2500m²/g, lequel conduit à des capacitances massique et volumique respectivement 180F/g et 80F/cm³.

De même, JEOL a développé une méthode de fabrication de carbones peu activés dont les surfaces spécifiques sont de l'ordre de 300 à 400m²/g et a montré que ce type d'activation par la potasse permet néanmoins d'obtenir des capacitances comparables¹⁶³ à celles obtenues pour des matériaux identiques activés dans les conditions normales et ayant des surfaces spécifiques de 1500 à 2500m²/g. Ces résultats confirment qu'il n'existe pas de relation entre la capacitance en milieu organique et la surface spécifique BET d'un carbone, et qu'il existe un compromis à trouver entre la taille des pores du matériau et sa capacitance volumique.

Cependant, le but de l'ensemble de ces tests n'était pas de réduire le vieillissement, mais d'optimiser les valeurs de capacitance et de résistance à l'état initial.

2-2-5-3 Influence du précurseur du carbone activé

Une autre solution imaginée pour optimiser la matière active est de mélanger différents carbones n'ayant pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques¹⁶⁴. L'originalité de ce concept réside dans le fait d'utiliser un carbone graphitisable et l'autre non graphitisable. Les auteurs démontrent que les résultats obtenus par l'utilisation de l'un ou l'autre des carbones pris séparément sont moins bons que pour le mélange des deux. Les raisons invoquées sont essentiellement d'ordre structural : le carbone non graphitisable a une bonne tenue mécanique (ce fait reprend l'hypothèse de Qiao *et al.* selon laquelle l'oxygène est à l'origine de la tenue mécanique avec les liants oxygénés) et présente une faible variation de volume lors des phénomènes de charge-décharge, alors que le carbone graphitisable possède une bonne capacitance volumique mais un coefficient d'expansion important. Le gonflement décrit laisse supposer un phénomène d'insertion comme le prétendent Takeuchi *et al.*¹⁶⁵. Le mélange de ces deux carbones permet donc de limiter l'expansion et dans le même temps d'obtenir une capacitance relativement élevée. Un autre fait pouvant entrer en jeu dans les phénomènes électrochimiques est la pureté des matériaux utilisés. Kuraray évoque le problème lié à la présence des métaux¹⁶⁶ dits « lourds » : leur présence entraînerait des courts-circuits si le total dépasse 50ppm. Cela voudrait dire qu'il serait déraisonnable d'utiliser un carbone d'origine végétale dans une électrode de supercondensateur sans le traiter.

2-2-5-4 Optimisation de la morphologie des carbones

L'espace intergranulaire créant la macroporosité est également un paramètre important qui intervient dans les performances. Selon NEC, la taille de particules conseillée est entre 10 et 20 μm avec une préférence pour 17 μm (taille optimisée, selon les auteurs). Pour diminuer la résistance interne, les auteurs proposent d'utiliser trois types de carbone¹⁶⁷ : un carbone activé, des fibres de carbone et du graphite. La composition optimale est obtenue pour 10% de liant, 80% de charbon actif, 5% de graphite et 5% de fibres de carbone. Cependant, aucune raison n'est donnée pour expliquer l'utilisation d'un tel mélange. On comprend aisément l'intérêt des fibres de carbone dans l'élaboration d'un réseau tridimensionnel au sein de l'électrode mais moins l'ajout du graphite. On peut supposer que ce dernier permet de densifier l'électrode en comblant les « vides » par un matériau conducteur. La valeur obtenue est alors de 1,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ alors qu'un mélange à 80% de charbon actif, 10% de liant, 3,3% de

fibres de carbone et 6,7% de graphite fournit une résistivité de 15,5Ω.cm démontrant ainsi l'importance de deux facteurs pour réduire la résistance : un réseau tridimensionnel créé par les fibres de carbone et un matériau conducteur (graphite).

Afin d'augmenter la tenue mécanique du carbone après activation¹⁶⁸, Kyocera propose d'ajouter de la silice SiO₂ ou des silanes dans le précurseur. L'ajout de silicium permet d'introduire des ponts entre les carbones de la structure, mais diminue en revanche la capacitance volumique du carbone. L'idée du brevet concernant l'ajout de silane dans un supercondensateur, déposé par Kyocera, a été reprise par Matsushita. Les auteurs remarquent que le courant de fuite diminue lorsque l'ajout de silane dans l'électrolyte (PC avec un sel de type Et₄NBF₄) est relativement faible¹⁶⁹.

2-2-5-5 Influence de la fonctionnalité de surface sur les performances des supercondensateurs et solutions proposées

Firsich a proposé d'utiliser une résine phénolique comme précurseur de matériau de supercondensateur¹⁷⁰. L'originalité de son procédé réside dans les traitements suivant l'activation : hydrogénation suivie d'une sulfonation (utilisation d'acide sulfurique à 110-150°C pendant 24 heures). Selon lui, ces traitements permettent de faire passer la capacitance de 120-180F/g à 160-220F/g après hydrogénation et à 200-260F/g après sulfonation. L'augmentation provient essentiellement de la contribution de la pseudocapacitance.

Nippon Sanso a proposé d'utiliser des charbons actifs halogénés (chlore ou brome) puis deshalogénés sous hydrogène (à 650-750°C pendant 20 à 30 minutes). La surface spécifique ainsi que le volume poreux ne varient pas significativement : le traitement semble donc essentiellement affecter la surface. Les capacitances semblent améliorées d'environ 20% par ce procédé¹⁷¹, montrant ainsi l'importance des groupes de surface sur la capacitance. Cette augmentation de capacitance est néanmoins surprenante, puisque l'hydrogénation a éliminé les groupes de surface.

L'oxydation d'un carbone permet d'accroître la capacitance mais accélère considérablement le vieillissement du supercondensateur. Comme nous l'avons vu précédemment, la fonctionnalité de surface du carbone intervient différemment selon que l'électrolyte est aqueux ou organique. De nombreux traitements ont été mis au point pour modifier la surface des carbones en vue d'applications électrochimiques : traitement acide^{172,173}, oxydant^{174,175,176}, électrochimique¹⁷⁷, thermique¹⁷⁸, par laser¹⁷⁹, par plasma^{180,181}, par polissage¹⁸² ou même par lavage dans un solvant¹⁸³.

Hirahara *et al.* ont montré que le dopage d'un carbone activé par du lithium par voie électrochimique permet de réduire la perte de capacitance (en mode floating et en charge-décharge) et d'augmenter la fenêtre d'utilisation de l'électrolyte¹⁸⁴. Cependant, aucune raison n'est donnée pour expliquer ce fait. Dans le même temps, une équipe de la compagnie Honda affirme que les groupes de surface ont tendance à entraîner une perte de capacitance et proposent de les réduire sous hydrogène ou sous azote¹⁸⁵ en notant toutefois que l'hydrogène semble plus efficace que l'azote (les groupes oxygénés se reforment dans les heures qui suivent la pyrolyse sous azote, alors que l'hydrogène les réduit).

2-2-5-6 Problème posé par la présence de l'eau au sein d'un carbone activé

L'un des problèmes majeurs posé par les carbones activés pour l'application supercondensateur fonctionnant en milieu organique est leur teneur importante en eau. Elle provient de l'adsorption de l'eau dans les pores, laquelle est favorisée par la présence de groupes oxygénés hydrophiles en surface. En milieu organique, lorsque la tension entre les bornes du supercondensateur dépasse 1,23V, il y a l'électrolyse de l'eau et donc dégagement d'hydrogène et d'oxygène. L'importance de ce dégagement peut être en partie masquée par la plus ou moins grande solubilité des gaz dans le solvant organique ainsi que par leur physisorption sur le carbone activé. Diverses solutions ont donc été proposées en vue de réduire la quantité d'eau présente.

Les figures I-24 et I-25 montrent deux enregistrements de voltamétrie cyclique effectués respectivement avec 40ppm et 14ppm d'eau dans l'acétonitrile¹⁸⁶. Dans le premier cas, la fenêtre est réduite à 70% de celle de l'acétonitrile pur. Ce fait a été confirmé par Ricketts et Ton-That¹⁸⁷.

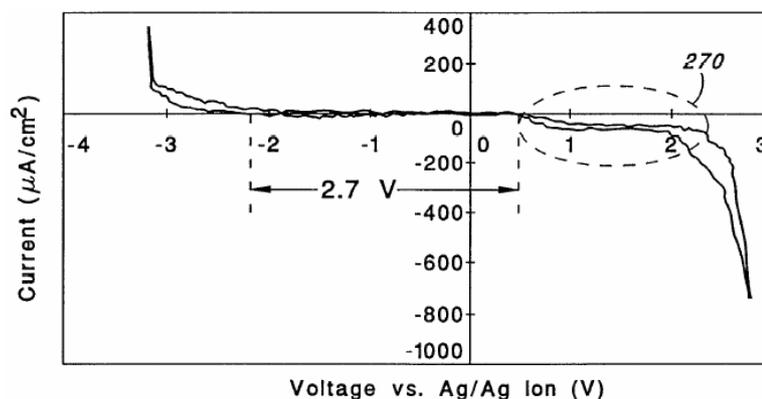


Figure I-24 : Domaine de stabilité du mélange acétonitrile-eau avec 40ppm d'eau (2,7V)

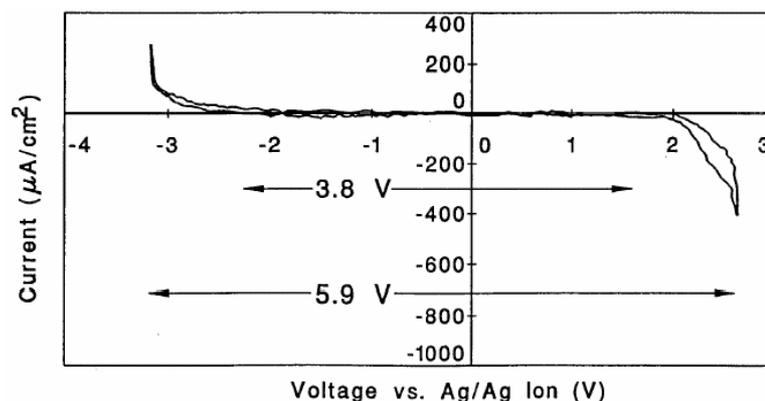


Figure I-25 : Domaine de stabilité du mélange acétonitrile-eau avec 14ppm d'eau (3,8V) et domaine de stabilité de l'acétonitrile pur (5,9V)

Selon JEOL, l'eau adsorbée et les groupes de surfaces réagissent de façon considérable¹⁸⁸ lorsque la tension appliquée aux bornes du supercondensateur est supérieure à 2,5V. Ces réactions entraînent une augmentation de la résistance interne, une diminution de la capacitance et un dégagement gazeux. Maxwell¹⁸⁹ a choisi de limiter la fenêtre de potentiel à 2,3V en vue de réduire les émissions de gaz par la décomposition de l'électrolyte (élément de 2300F). Dans ce même brevet, les auteurs proposent également de dégazer (à travers une soupape) les éléments à 10^{-6} torr pendant 48 à 72h sans électrolyte et d'y injecter de l'hélium à la fin du dégazage afin de détecter les éventuelles fuites. L'introduction d'électrolyte se fait ensuite par le système de soupape après avoir retiré l'hélium. Farahmandi *et al.*¹⁹⁰ ont remarqué que 10 à 100ppm d'eau ou d'oxygène dans l'électrolyte peuvent avoir une influence sur la perte de capacitance. Néanmoins, ils admettent que même si l'oxygène et les impuretés semblent responsables des phénomènes de vieillissement, ils ne parviennent pas encore à les expliquer totalement. Ils proposent de tester l'électrolyte Et_4NBF_4 dans l'acétonitrile en mesurant sa conductivité électrique initiale : lorsqu'il est pur, sa conductivité doit être comprise entre 55 et 58mS.cm⁻¹ à 22°C (Tableau I-4). Cette mesure permettrait donc de déterminer la présence d'impuretés et donc de valider ou non le condensateur pour la commercialisation. D'après General Electric, l'eau et les gaz produits ont pour effet de boucher les pores du matériau et du séparateur et donc d'augmenter la résistance électrique macroscopique¹⁹¹. General Electric a aussi noté que l'oxygène et les impuretés entraînent très certainement une augmentation de la résistance interne et la détérioration de l'électrode¹⁹². Pour résoudre ce problème, les auteurs proposent de dégazer et de sceller les éléments sous vide. Dans un brevet suivant, ils proposent d'effectuer l'électrolyse de l'eau résiduelle en milieu organique et d'éliminer l'hydrogène et l'oxygène ainsi libérés sous vide. Japan Vilene

a noté que le séchage des électrodes et du séparateur (séparateur en polyimide et polyester¹⁹³) à 200°C permet d'obtenir une capacitance plus élevée et une résistance plus faible¹⁹⁴. De la même manière, la perte de capacitance après floating est plus faible à la suite du séchage à 200°C.

Noguchi *et al.* ont proposé de sélectionner le carbone en vue d'obtenir une faible chute de capacitance et une faible augmentation de résistance, en fonction d'un paramètre (FS : Filling Swing) obtenu à partir des courbes d'adsorption d'azote exploitées par la méthode de l' α_S -plot¹⁹⁵. Ces auteurs rappellent qu'un autre facteur structural (qui n'est pas pris en compte dans ce brevet) est la quantité de groupes de surface et plus spécialement celle de groupes acides. Selon eux, plus ces groupes sont nombreux, plus la résistance augmente lors du vieillissement et dans le même temps, la capacitance diminue. Asahi Glass Co. évoque le fait que sous tension, il puisse y avoir production de CO₂, CO et H₂ provenant sans doute de la décomposition des groupes de surface¹⁹⁶ et du solvant (dans le cas d'utilisation de PC). Cependant, l'augmentation de pression n'est observable qu'à condition que les gaz dégagés par voie électrochimique ne soient pas solubles dans le solvant.

2-2-5-7 Problèmes liés à la cohésion de la matière active avec le collecteur de courant et solutions apportées

L'une des raisons évoquées pour expliquer l'augmentation de résistance est la décohésion de la matière active du collecteur de courant. Diverses solutions plus ou moins onéreuses ont été mises au point en vue d'optimiser la tenue mécanique ou chimique du carbone activé sur le collecteur de courant :

- enduction de carbone par voie aqueuse ou voie organique
- laminage des grains de carbone sur le collecteur de courant (Honda¹⁹⁷, NEC¹⁹⁸)
- pontage polymérique par utilisation des groupes de surface (utilisation d'un isocyanate) afin d'augmenter la tenue mécanique sur l'aluminium¹⁹⁹
- fibres de carbone activées accrochées par plasma sur un collecteur en aluminium²⁰⁰ (méthode « Kynol », Maxwell).

La technologie par enduction reste la solution la plus aisée à mettre en oeuvre et également la moins chère. C'est donc vers cette méthode que s'est tournée la grande majorité des industriels (Maxwell²⁰¹, SAFT²⁰², Compagnie Européenne d'Accumulateurs²⁰³, Asahi Glass Co.²⁰⁴, Kureha²⁰⁵). De plus, elle permet de contrôler l'épaisseur des électrodes et d'atteindre une bonne densité volumique de puissance et d'énergie. Les liants utilisés sont le

PVDF, le PTFE, la CMC, le polyimide... Ce dernier type de liant présente l'avantage d'avoir une très bonne tenue thermique, une très bonne inertie chimique et autorise donc un dégazage à plus haute température (jusqu'à 400°C) que les autres liants.

Le tableau I-6 permet de comparer le vieillissement pour différents liants. L'électrolyte est du Et_4NBF_4 à 1mol.L^{-1} dans le PC et le séparateur est du polypropylène. Le régime de charge et de décharge est de 1A entre 0 et 2,8V. Comme le montre le tableau I-6, les liants acceptant un séchage à plus haute température (les polyimides) permettent d'obtenir une stabilisation de résistance et de la capacitance au cours du temps de fonctionnement.

Liant	Traitement thermique (température sous pression réduite)	Propriétés initiales		Propriétés après 3000 cycles à 2.8V	
		Capacitance (F)	Résistance interne (Ω)	Capacitance (F)	Résistance interne (Ω)
U-Varnish A de Ube Industries	400°C	15.3	0.52	14.5	0.59
Rikacoat SN20E de Shin-Nihon Rika	350°C	15.4	0.51	14.7	0.56
Varnish, N7525 de TOYOBO	330°C	15.2	0.50	14.6	0.52
Cellulose	120°C	14.3	0.65	9.3	1.12
Polyvinylalcool	120°C	14.4	0.66	8.4	1.34

Tableau I-6: Influence du liant utilisé et du traitement thermique sur l'évolution des caractéristiques des supercondensateurs (les liants Varnish et Rickocoat sont de type polyimide)²⁰⁶

Dans le cas d'une cellulose, on assiste à une augmentation importante de la résistance et à une diminution de la capacitance. Le polyvinylalcool donne les résultats les plus mauvais. Il semble que la formulation du liant joue un rôle essentiel dans l'évolution des caractéristiques électrochimiques du supercondensateur. Cependant, l'utilisation courante de la CMC s'explique par son faible coût et la possibilité de disposer d'un procédé d'enduction en milieu aqueux, ce qui permet d'éviter la gestion des effluents d'enduction. De plus, de nombreuses CMC ont été développées pour diverses applications. Néanmoins, l'un des problèmes majeurs lié à l'utilisation de ce produit est la nécessité de respecter une certaine gamme de pH (généralement entre 5 et 7), de manière à préserver une bonne stabilité mécanique. Cette valeur de pH interdit donc, en théorie, les carbones contenant beaucoup de groupes acides carboxyliques²⁰⁶. Cependant, la modification chimique de la CMC, par

exemple le greffage par un sel d'ammonium au lieu du sodium, permet de modifier la gamme de pH et d'obtenir une meilleure interaction entre le carbone et le liant.

Le PVDF²⁰⁷ (utilisation de solvant organique de type NMP) et le PTFE (procédé également aqueux sous forme de suspension et non de gel comme la CMC) sont donc de bons candidats de substitution. Hitachi²⁰⁸ a, par exemple, montré qu'un mélange de PTFE et d'hydroxyalkylcellulose est plus stable en milieu électrolytique que la CMC et que la polyvinylpyrrolidone. Le PTFE est de plus en plus couramment utilisé en raison de sa grande inertie électrochimique, de son prix raisonnable et de la possibilité de conserver un procédé en milieu aqueux²⁰⁹.

2-2-5-8 Problèmes posés par les électrolytes et les séparateurs

L'électrolyte, et plus exactement le sel, constitue une part essentielle du prix d'un condensateur électrochimique. La figure I-26 représente la variation de la conductivité électrique du milieu électrolytique en fonction de la concentration^{210,211}. La conductivité atteint une valeur quasi constante pour une concentration de l'ordre de 1,5 mol.L⁻¹. Compte tenu du coût élevé de ce type d'électrolyte, les industriels choisissent généralement une concentration de 1 mol/L comme bon compromis pour des performances optimales d'un supercondensateur.

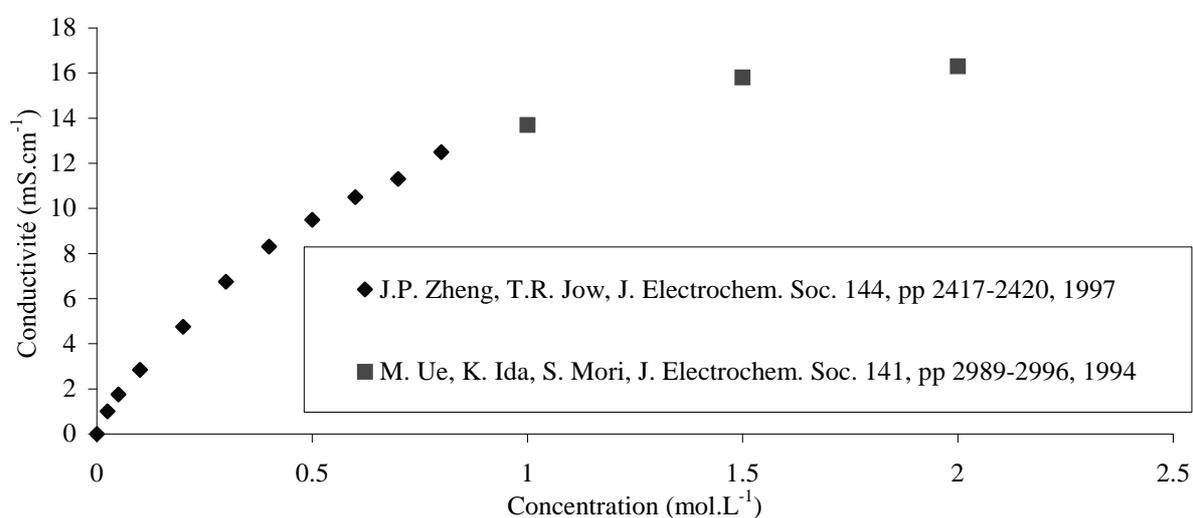


Figure I-26 : Relation entre la concentration d'une solution de Et₄NBF₄ dans le PC et sa conductivité électrique à 25°C

Maxwell a confirmé que la concentration du sel dans le solvant influe sur la valeur de la capacitance : 166F/g d'électrode pour une concentration de 1,4M de sel et 103F/g pour

0,1M. Dans le cas de l'acétonitrile et du PC, les deux solvants les plus utilisés à l'heure actuelle dans les supercondensateurs à électrolyte organique, une concentration comprise entre 1 et 1,4mol.L⁻¹ est optimale pour la capacitance²¹². Récemment, Asahi Glass Co. a étudié différents sels et a proposé l'utilisation de (C₂H₅)₃CH₃NBF₄ à la place de (C₂H₅)₄NBF₄, le premier ayant une constante diélectrique et concentration limite plus élevées que le second²¹³.

Des études ont également été réalisées en vue de proposer des séparateurs adaptés à l'application supercondensateur. Ces séparateurs ont généralement des porosités (macroporosité) très élevées, de l'ordre de 45 à 90%. Néanmoins, lorsque la porosité des séparateurs est trop élevée, cela nécessite une plus grande quantité d'électrolyte au sein du supercondensateur, et donc un coût plus élevé²¹⁴. Il faut donc trouver un compromis entre le coût du séparateur, celui de l'électrolyte et la résistance due au séparateur. Trois grands types de séparateurs existent sur le marché :

- les séparateurs cellulosiques, dont l'élasticité est assez importante et le prix très réduit (épaisseur de l'ordre de 5 à 20μm)^{215,216,217}. Le séchage de ce type de séparateur est indispensable afin d'éviter la contamination du supercondensateur par l'eau. Le séchage peut être effectué par dégazage ou par lavage dans l'acétone²¹⁸.
- les séparateurs en fibre de verre de diamètre compris entre 1 et 4μm, avec des porosités comprise entre 70 et 90%. L'épaisseur de ce type de séparateur²¹⁹ doit être supérieure à 30μm pour éviter de créer des court-circuits.
- les séparateurs en polypropylène (épaisseur de l'ordre de 20μm).

3. Conclusion

Les supercondensateurs sont actuellement très étudiés, comme le montre le nombre croissant de publications et de brevets. Les plus grandes avancées ont été réalisées au Japon au cours de ces deux dernières années. Les systèmes mis au point présentent une faible autodécharge et un vieillissement limité au bout de quelques centaines de milliers de cycles. La technologie des supercondensateurs à grande capacité est assez bien maîtrisée mais leur coût reste élevé.

Les diverses études menées par l'industrie tendent à montrer le rôle néfaste de l'eau et de l'oxygène dans les systèmes employant un solvant organique comme le PC ou l'acétonitrile. La présence de quelques ppm d'eau entraîne une forte diminution de la fenêtre

de potentiel. En outre, des gaz sont formés par électrolyse de l'eau à une tension de l'ordre de 1V, valeur très inférieure à celle la tension de 2,3-2,5V appliquée lors de la charge du condensateur. Les gaz modifient la tenue mécanique de l'électrode et/ou bouchent les pores. Les solutions apportées à ces problèmes sont diverses : dégazage à plus haute température des divers composants de l'électrode, emploi de liants non cellulodiques, traitement des charbons afin de les rendre moins hydrophiles, système de packaging avec valve unidirectionnelle pour dégazage...

Le rôle de l'oxygène est, quant à lui, moins bien compris, même si l'ensemble des compagnies s'accorde à affirmer qu'un taux d'oxygène trop élevé dans la structure du carbone est néfaste. A taux équivalents, il semble que la dégradation des caractéristiques électrochimiques dépend essentiellement du type de groupes de surface. La plupart les constructeurs mettent en cause les acides carboxyliques.

En ce qui concerne le charbon actif lui-même, divers types sont proposés, ayant des surfaces spécifiques BET mesurées à l'azote à 77K comprises entre 100m²/g et 2500m²/g. Cependant, la tendance actuelle est d'utiliser des charbons de surfaces comprises entre 700 et 1800m²/g. L'ensemble des brevets récents montre qu'une surface trop développée a deux inconvénients : une capacitance volumique relativement faible et un taux d'oxygène trop élevé. Une autre voie de recherche actuelle consiste à optimiser la taille de pores et leur distribution. Des brevets ont montré que la résistance est plus faible et les caractéristiques électrochimiques meilleures lorsque la taille des pores est adaptée à la taille de l'ion actif dans la double couche.

Enfin, un taux d'impuretés métalliques trop important (>100ppm) entraîne une autodécharge importante, interdisant donc l'emploi de charbons actifs d'origine végétale non traités.

Notre objectif est de rechercher en premier lieu les causes essentielles du vieillissement des supercondensateurs fonctionnant en milieu organique. Trois carbones activés ont été sélectionnés par SAFT pour leurs bonnes performances électrochimiques. Cependant, une étude préliminaire a permis de montrer que ces performances évoluent, et ce de manière différente, avec le temps de fonctionnement des supecondensateurs. C'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, nous allons tout d'abord nous attarder à obtenir des informations plus précises sur les mécanismes du vieillissement en fonction des caractéristiques des carbones activés, puis nous tenterons de mettre au point un traitement adapté de ces carbones pour améliorer les performances des supercondensateurs au cours de leur fonctionnement.

PARTIE II :

Caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs SAFT.

Caractérisation des carbones activés.

PARTIE II

Caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs

SAFT.

Caractérisation des carbones activés.

Au cours de ces dernières années, SAFT a utilisé de nombreux carbones activés comme matière active de supercondensateurs. Trois carbones activés différents donnant de bonnes performances électrochimiques (capacitance, résistance, vieillissement) ont été sélectionnés par SAFT.

Par la suite, nous allons montrer qu'en réalité les caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs évoluent différemment suivant la nature du carbone activé constituant les électrodes. Notre hypothèse de travail sera donc d'attribuer le vieillissement, au moins en partie, aux caractéristiques particulières du carbone activé. C'est pourquoi nous avons caractérisé la microtexture et la fonctionnalité de surface des trois carbones, de manière à établir par la suite une corrélation entre le vieillissement et certaines de ces caractéristiques.

1. Elaboration des électrodes et description des différents constituants des électrodes

1-1 Technique d'élaboration des électrodes

La technique d'enduction mise au point dans les laboratoires de SAFT permet de réaliser des électrodes dans des conditions assez proches de celles appliquées sur une ligne de fabrication. Lorsque la matière active est pulvérulente, les électrodes sont réalisées par enduction (figure II-1) d'une pâte à base de liants polymériques (SBR et CMC) sur un collecteur en aluminium.

Le polymère doit présenter les qualités suivantes :

- être stable chimiquement dans l'électrolyte
- conférer une bonne tenue mécanique à l'électrode
- lier les grains du matériau actif sans en obstruer la porosité
- ne pas être détérioré pendant le cyclage du supercondensateur (inertie électrochimique).

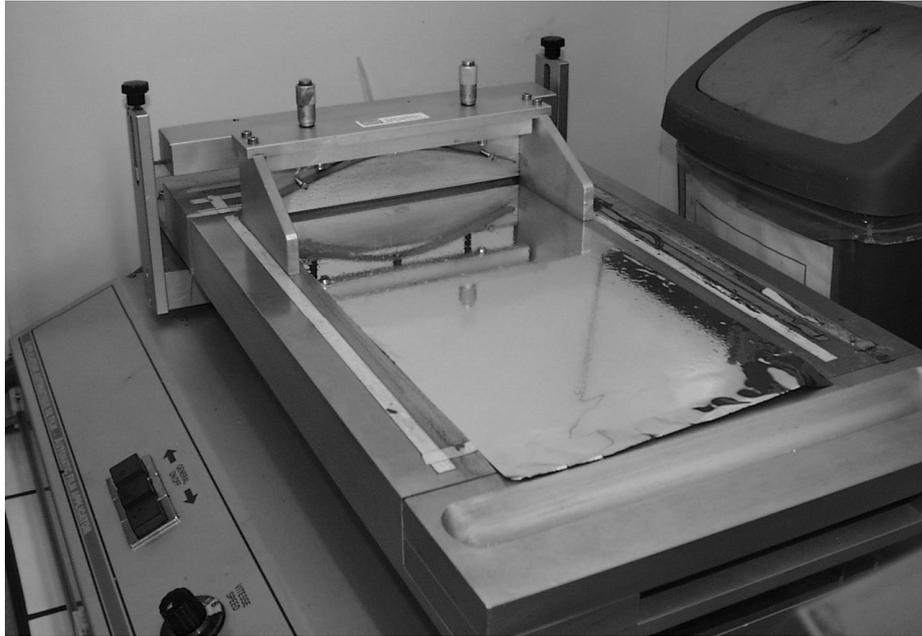


Figure II-1 : Table d'enduction pour fabriquer les électrodes au laboratoire

Pour accroître la conductivité des électrodes, on ajoute un agent percolant électrique (noir de carbone) à la pâte. Les électrodes sont séchées à l'air ambiant et découpées à la dimension désirée, puis séchées à 120°C pendant 48 heures sous vide primaire. Le condensateur est alors fabriqué en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le séparateur est un film poreux en polypropylène de type Celgard 2500, qui est séché pendant 48h à 70°C sous vide. Dans le cas des supercondensateurs de type « un coffee bag », chaque électrode a une surface de 20cm², ce qui conduit à une capacitance de l'ordre de 1,5 à 3F selon le grammage de l'enduction et le type de carbone. Dans le cas d'un condensateur industriel, l'enduction et l'enroulement sont réalisés sur la ligne de production. La capacitance du condensateur est alors de l'ordre de 350F (cas d'un condensateur de type D, élément de 60cm³) et de l'ordre de 3500F (cas d'un condensateur de type GF, élément de 500cm³)

1-2 Description des constituants d'électrodes autres que le carbone activé

1-2-1 La carboxyméthylcellulose (CMC)

La CMC est un produit commercial utilisé qui se présente sous la forme d'une poudre blanchâtre hydrosoluble, fréquemment utilisée pour régulariser le taux d'humidité, épaissir, stabiliser et augmenter la viscosité d'un grand nombre de produits à base d'eau. Elle est notamment utilisée comme gélifiant alimentaire. La figure II-2 montre la structure développée de la CMC. L'analyse élémentaire hors hydrogène indique 50% de carbone, 43,75% d'oxygène et 6,25% de sodium en masse.

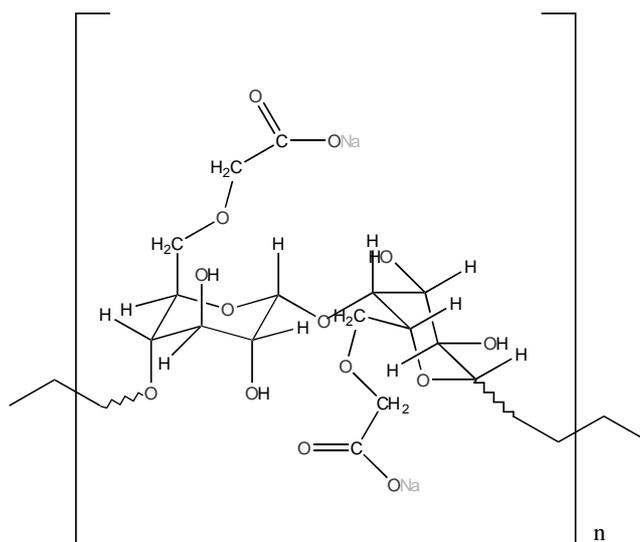


Figure II-2 : Représentation spatiale de la CMC

Le spectre infrarouge de la CMC (figure II-4) montre que ce composé contient une grande quantité d'eau. La fonction alcool est mise en évidence par le pic large (O-H) à 3400cm^{-1} et par la vibration C-O-H vers 1100cm^{-1} . La fonction carboxylate est aisément repérable vers 1600cm^{-1} et à 1400cm^{-1} . Le pic large vers 1100cm^{-1} est également attribuable au groupe C-O-C (éther).

1-2-2 Le styrène butadiène rubber (SBR)

Le SBR est un caoutchouc de synthèse très utilisé dans l'industrie des pneumatiques. Le SBR a la structure représentée dans la figure II-3. Il donne à l'électrode une certaine flexibilité. A priori, il ne devrait donc contenir que du carbone et de l'hydrogène. Le spectre IR (figure II-4) montre les vibrations C-H aromatique et alcène ($3000-3100\text{cm}^{-1}$), C-H alcane ($2800-3000\text{cm}^{-1}$). On retrouve les bandes habituelles de déformation correspondant au cycle aromatique. Le pic à 1450cm^{-1} est attribuable aux $-\text{CH}_2$.

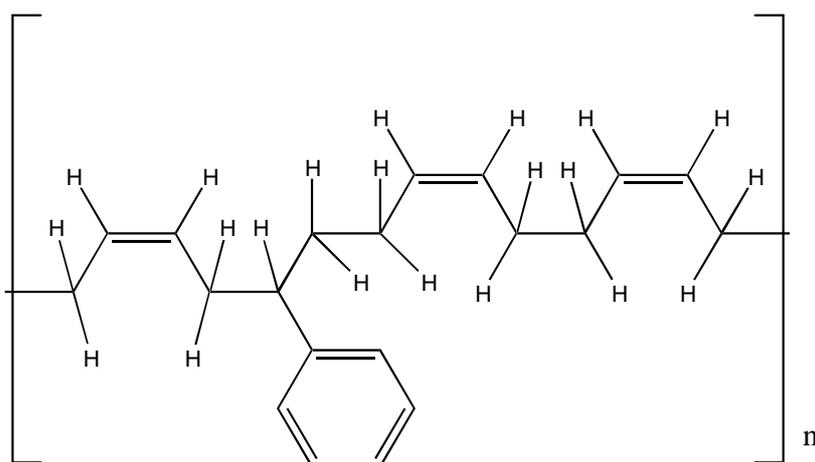


Figure II-3 : Formule développée du SBR

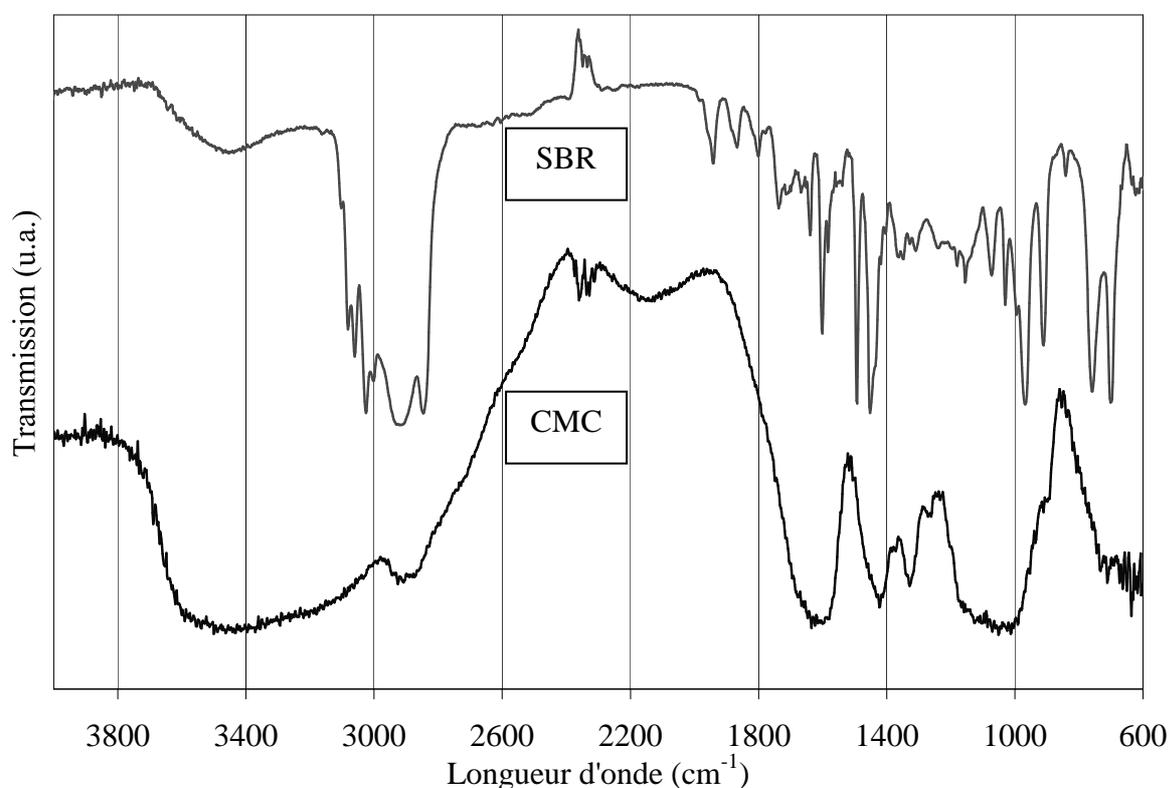


Figure II-4 : Spectres infrarouge du SBR et de la CMC

1-2-3 Le noir de carbone

Le noir de carbone utilisé a une surface spécifique BET de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g . Les images de microscopie électronique par transmission en mode de frange de réseau 002 (figure II-5) montrent de grands domaines graphitiques qui sont évidemment à l'origine de ces bonnes propriétés de conduction électrique. La morphologie en forme de sphérule est également une caractéristique habituelle des noirs de carbone.

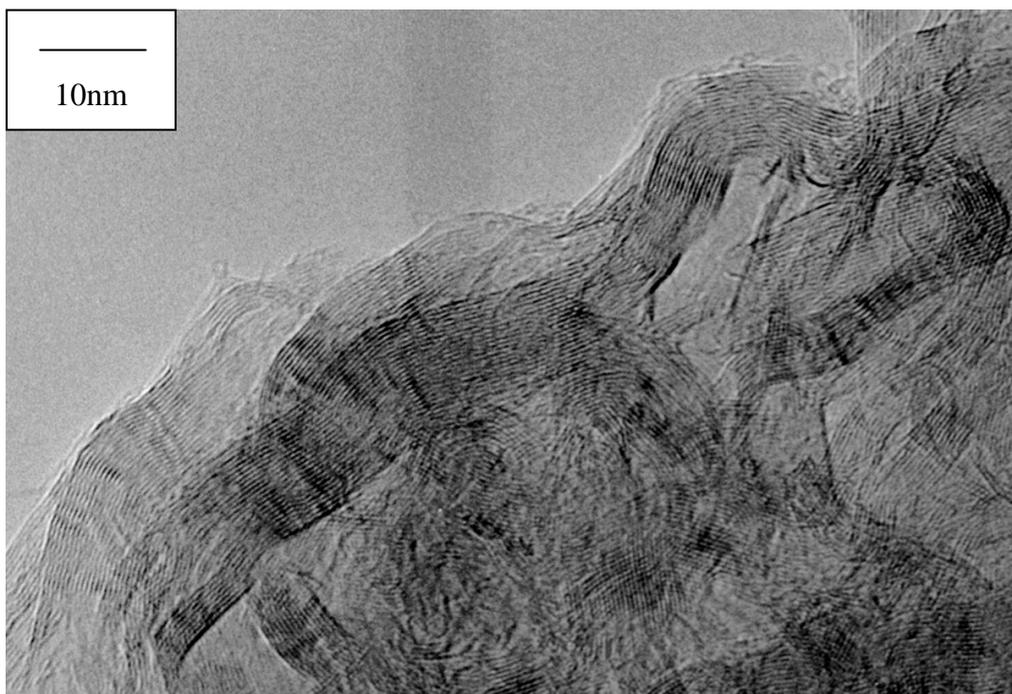


Figure II-5 : Image de MET du noir de carbone utilisé dans les électrodes

2. Caractérisation électrochimique de supercondensateurs à base des trois carbones activés et phénomènes macroscopiques observés au cours du fonctionnement

2-1 Etat de l'art des supercondensateurs SAFT

Chez SAFT, les travaux concernant les supercondensateurs ont débuté dans les années quatre-vingts. La technologie d'électrodes utilisée consistait en l'incrustation d'un latex contenant le carbone activé sur un collecteur se présentant sous forme d'une grille. L'accumulation de couches successives de ce type d'électrode dans un boîtier parallélépipédique permettait d'atteindre une énergie spécifique de l'ordre du Wh/kg. L'élément ainsi formé était d'une capacitance d'environ 1800F. En 1995, SAFT a développé et fabriqué ses premiers prototypes spiralés contenant le système symétrique carbone-carbone. Les éléments étaient dérivés directement de la technologie utilisée pour les batteries lithium-ion. Le liant était du PVA (polyacétate de vinyle) et le carbone utilisé était le Norit SX Ultra ($S_{\text{BET}}=1100\text{m}^2/\text{g}$). L'élément avait une capacitance de 41F et était censé être utilisé avec une tension nominale de 2,9V. La puissance et l'énergie obtenues étaient respectivement de 4,8kW/kg et 1,87Wh/kg. Après quelques milliers de cycles, la capacitance diminuait de 20 à

50%. De plus, la résistance interne doublait au cours du vieillissement et l'autodécharge était rapide (perte totale de l'énergie en moins d'une journée).

Entre 1997 et 2000, le travail effectué au sein de SAFT a permis d'optimiser le système carbone-carbone²²⁰. La technologie d'électrode est basée sur l'enduction du collecteur de courant par une suspension aqueuse contenant le mélange des différents constituants (procédé aqueux). L'avantage de ce procédé est le prix de revient relativement bas ainsi que la mise en œuvre simplifiée par rapport aux procédés de fabrication d'électrodes en milieu organique. De plus, industriellement parlant, l'utilisation d'un procédé aqueux permet de se dégager du retraitement des effluents, obligatoire dans le cas des procédés organiques. L'électrode finale enduite contient, en extrait sec, 4% de plastifiant (SBR), 4% de liant cellulosique (CMC), 5% de percolant (noir de carbone), et 87% de carbone activé. C'est ce procédé et cette formulation qui seront utilisés pour la fabrication des électrodes étudiées par la suite.

Au cours de la période 1997-2000, deux générations de supercondensateurs ont été développées par SAFT :

- la première génération contenait du Maxsorb, carbone superactivé, connu sous diverses dénominations (AX21, PX21, Maxsorb, MSC 25). Ce carbone est obtenu par activation d'un résidu pétrolier à la potasse à une température de l'ordre de 850°C. Le procédé de fabrication a été largement étudié^{221,222,223}.
- Les électrodes de seconde génération ont été fabriquées avec un carbone activé optimisé dénommé « OPTI ». Ce carbone est issu d'une activation à la vapeur d'eau et est obtenu à partir d'un précurseur de type résine phénolique.

Les prototypes mis au point par SAFT pour ces deux générations sont de trois types : modèle de 350F (Elément D), modèle de 3500F (Elément GF) et un modèle de type souple (appelé « coffee bag ») de l'ordre de quelques farads permettant d'effectuer des tests en laboratoire. L'étude du vieillissement de ces différents modèles est présentée dans la thèse de Laurent Moreau. Plus récemment, un troisième carbone a été sélectionné. Celui-ci provient de la société PICA et sera, pour cette raison, nommé PICA. Le précurseur de ce carbone est du bois et l'activation du carbonisat est très probablement effectuée par l'acide phosphorique. En effet, des traces de phosphore sont détectées dans les analyses élémentaires.

2-2 Effets macroscopiques du vieillissement des supercondensateurs

Au cours du vieillissement, le condensateur émet une faible quantité de gaz. Ce gaz analysé par chromatographie en phase gazeuse est un mélange de méthane, éthane, éthène,

oxygène, hydrogène, monoxyde de carbone et dioxyde de carbone. Ces différents gaz peuvent provenir de la décomposition de Et_4N^+ , pour l'éthane et l'éthène, de la décomposition de l'acétonitrile (CH_3CN), pour le méthane, de l'électrolyse de l'eau, pour l'hydrogène et l'oxygène, des groupes de surface et du liant (hydrogène, oxygène, CO_2 et CO).

L'analyse post-mortem des supercondensateurs a permis d'observer dans certains cas, que la matière active d'enduction est détachée du collecteur, de façon plus significative à l'électrode négative qu'à l'électrode positive. Cette décohésion pourrait trouver son origine dans la dégradation du liant, du plastifiant ou des groupes de surface du carbone. D'autre part, après lavage par l'acétonitrile des électrodes dans un extracteur de Soxhlet puis séchage, on observe une prise de masse de 36% pour l'électrode positive et de 23% pour l'électrode négative²¹⁶. Il semble donc que des produits de décomposition de l'électrolyte sont bloqués dans les pores du carbone activé.

2-3 Caractérisation électrochimique du vieillissement des supercondensateurs

Nous avons choisi trois méthodes pour caractériser les supercondensateurs SAFT. La voltamétrie cyclique sera effectuée seulement à l'état initial, puisque les travaux antérieurs de L. Moreau ont montré que le profil des voltampérogrammes évolue assez peu au cours du cyclage. La spectrométrie d'impédance complexe et le test d'autodécharge permettront de mettre en évidence le vieillissement des supercondensateurs.

Les condensateurs ont été fabriqués par la méthode d'enduction SAFT, et l'électrolyte est Et_4NBF_4 1M dans l'acétonitrile. Le condensateur est tout d'abord caractérisé dans son état initial par voltamétrie cyclique (2 cycles à $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$), par spectroscopie d'impédance complexe à 0V sur une gamme de fréquences comprises entre 0,01Hz et 65000Hz et par un test d'autodécharge (tension initiale : 2,5V). Le vieillissement est ensuite obtenu en maintenant la tension aux bornes du supercondensateur à 2,5V pendant une durée déterminée. C'est ce que l'on appelle le « floating »*. A intervalles réguliers, au cours du floating, les supercondensateurs sont caractérisés d'un point de vue électrochimique par impédancemétrie et par un test d'autodécharge, puis le supercondensateur est remis en floating.

* Sachant que pour réaliser 100000 cycles galvanostatiques entre 1,5V et 2,5V il faut 1111h, on peut logiquement espérer produire les mêmes effets avec une durée plus courte, à condition de se placer continuellement à la tension la plus élevée (2,5V). C'est l'avantage du « floating ».

2-3-1 Caractérisation des carbones par voltamétrie cyclique

La figure II-6 représente les voltamogrammes des trois carbones à l'état initial. Les voltampérogrammes du Maxsorb et du PICA sont assez semblables : ils ont une forme assez rectangulaire et la résistance série est plus faible que celle de l'OPTI dont le profil apparaît moins rectangulaire. On peut supposer qu'il existe une différence de morphologie entre ces trois carbones.

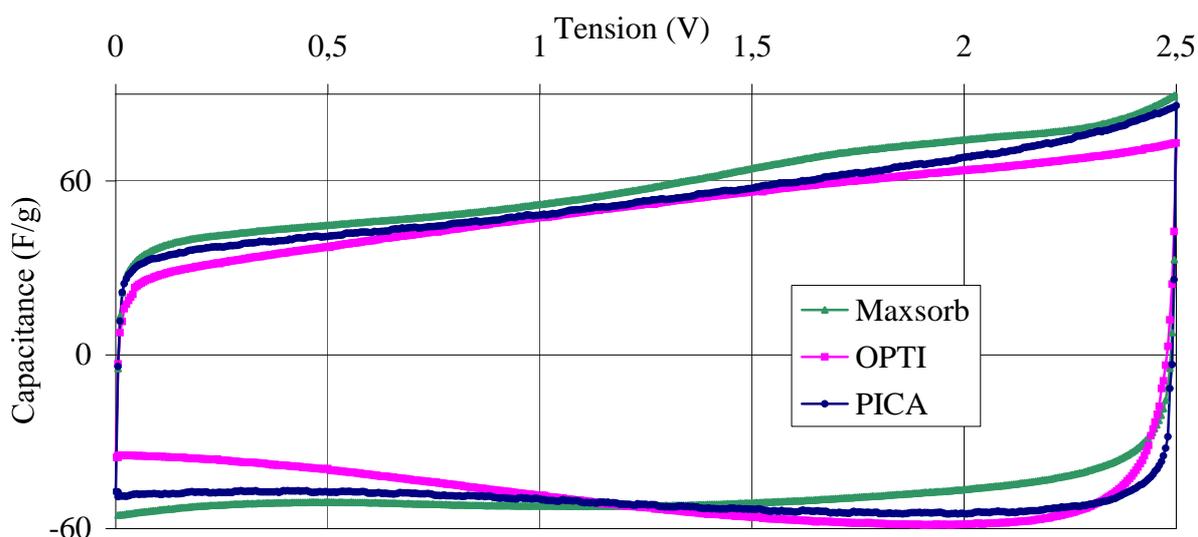


Figure II-6 : Voltampérogrammes des trois carbones (électrolyte : Et_4NBF_4 1M dans l'acétonitrile, vitesse de balayage : $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Les valeurs de capacitance massique des trois carbones déterminées à une tension de 1V sont de l'ordre de $100\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ (tableau II-1). En revanche, la capacitance volumique du PICA est bien inférieure à celle des deux autres carbones. Nous verrons par la suite que la microtexture et la morphologie permettent d'expliquer cette différence. En effet, à cause de sa mésoporosité prononcée, le PICA a une densité plus faible que celle des deux autres carbones.

Carbone	Capacitance massique ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacitance volumique ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Maxsorb	104	40
OPTI	96	45
PICA	98	29

Tableau II-1 : Valeurs de capacitances massiques et volumiques des trois carbones

2-3-2 Caractérisation de l'état vieilli des supercondensateurs par spectroscopie d'impédance complexe

2-3-2-1 Evolution de la résistance au cours du temps de fonctionnement

La spectroscopie d'impédance confirme les données obtenues par voltamétrie cyclique, à savoir que dans leur état initial les condensateurs à base de Maxsorb et de PICA ont une résistance à basse fréquence (10mHz) ou ESR (Equivalent Serial Resistance) plus faible que celle de l'OPTI. Dans les trois supercondensateurs à base des différents carbones, on assiste à une augmentation de l'ESR avec le temps de fonctionnement (figures II-7, II-8 et II-9). Cependant, la résistance n'évolue pas de la même façon pour les trois carbones, ce qui montre bien que le vieillissement est dépendant du carbone utilisé pour fabriquer les condensateurs.

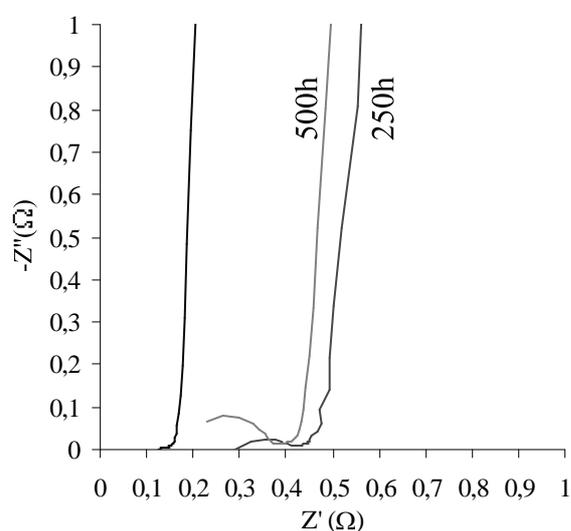


Figure II-7: Evolution du profil d'impédance du Maxsorb avec le temps de fonctionnement

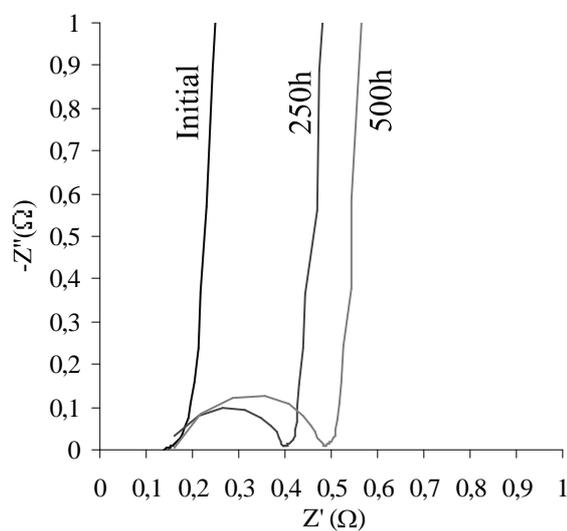


Figure II-8 : Evolution du profil d'impédance de l'OPTI avec le temps de fonctionnement

La valeur plus importante de l'ESR avec l'OPTI provient certainement du fait que la tortuosité est plus importante que dans le cas du Maxsorb, ce qui entraîne une accessibilité aux pores plus faible. La gamme de stabilité de la capacitance avec la fréquence est beaucoup plus importante pour le PICA que pour les deux autres carbones (figure II-10). Comme le PICA est un carbone mésoporeux, alors que les deux autres sont exclusivement microporeux, la diffusion des ions est donc facilitée dans le cas du PICA, ce qui explique que la capacitance normalisée diminue plus faiblement quand la fréquence augmente.

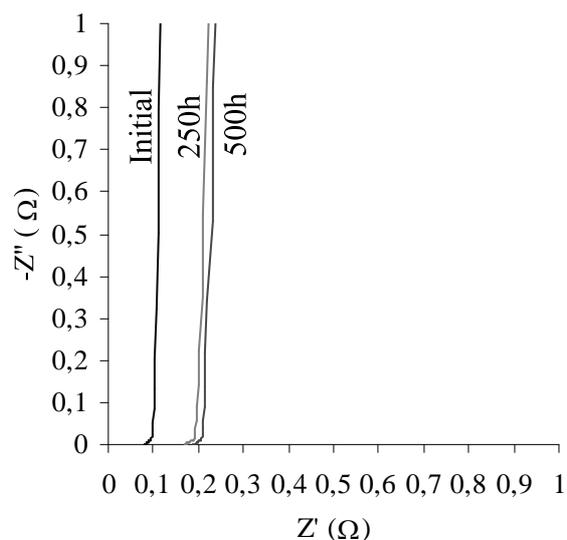


Figure II-9 : Evolution du profil d'impédance du PICA avec le temps de fonctionnement

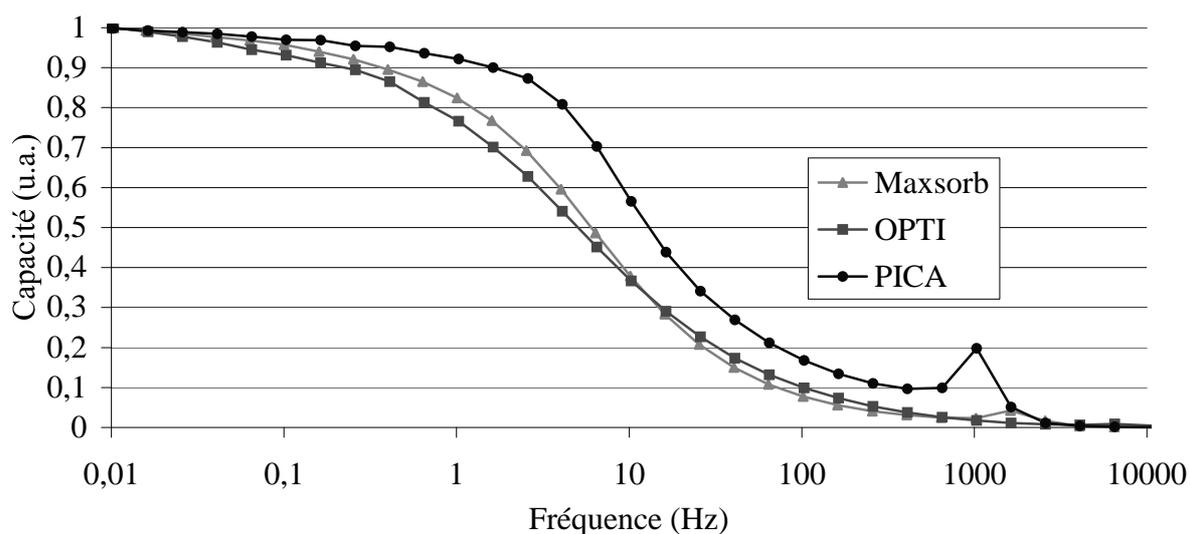


Figure II-10 : Valeur de la capacitance normalisée initiale des trois carbones en fonction de la fréquence

En résumé, l'ESR augmente avec le temps de floating pour les trois carbones. Cette résistance fait référence aux phénomènes de transport des ions dans le matériau (i.e. double couche). On peut donc supposer que elle seule est reliée à l'évolution de la capacitance, phénomène également de double couche. Cependant, la spectroscopie d'impédance n'est pas à même de pouvoir nous donner une explication claire sur l'origine du vieillissement des supercondensateurs si nous ne disposons pas de données physico-chimiques sur les carbones.

2-3-2-2 Evolution de la capacitance des trois carbones avec le temps de floating

La capacitance diminue avec le temps de floating pour les trois carbones (figure II-11). Au bout de 2000h, ce vieillissement est plus accentué pour le Maxsorb (diminution de 20%) que pour l'OPTI et le PICA dont la diminution de capacitance est respectivement de 5% et 9%. Dans l'étude bibliographique, nous avons mentionné que la fonctionnalité de surface peut être à l'origine du vieillissement des supercondensateurs et notamment de la diminution de capacitance. Il apparaît donc indispensable de la caractériser pour mieux comprendre l'évolution des caractéristiques électrochimiques.

Bien que les capacitances massique et volumique initiales du condensateur à base de Maxsorb soient élevées, les caractéristiques électrochimiques se détériorent rapidement au cours du floating. Il apparaît donc primordial de caractériser la physico-chimie de ce carbone pour en comprendre les raisons. Il servira donc dans notre étude, de carbone de référence pour comprendre les raisons fondamentales du vieillissement.

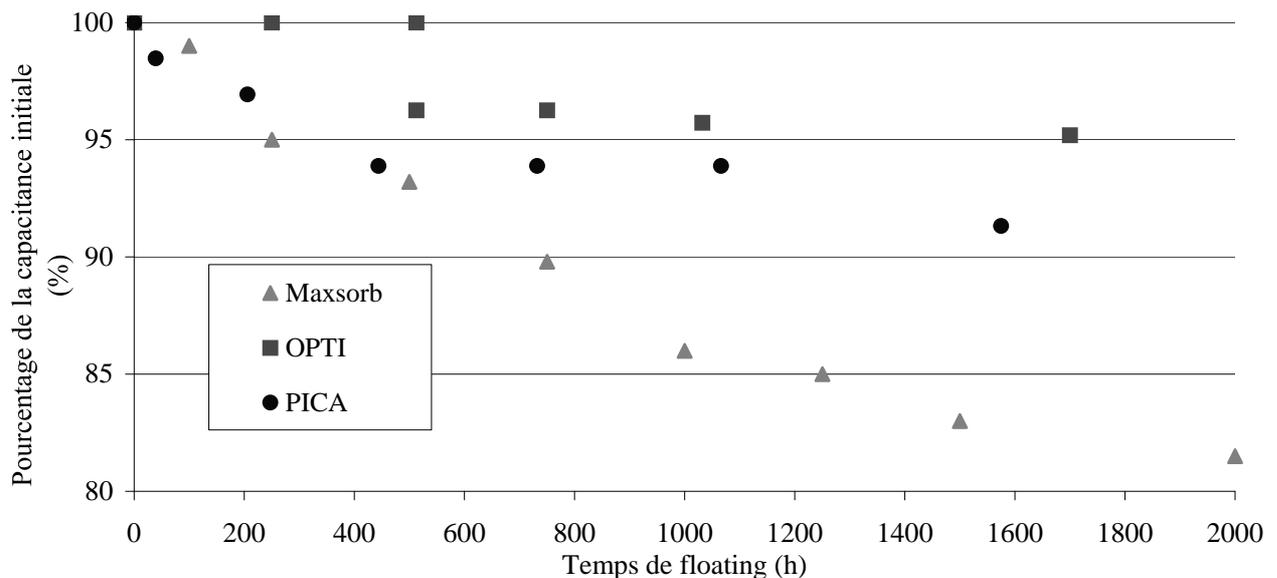


Figure II-11 : Evolution de la capacitance des trois carbones avec le temps de floating

2-2-3 Tests d'autodécharge

Les tests d'autodécharge des supercondensateurs ont été effectués comme suit :

- 1- charge jusqu'à 2,5V pendant une demi-heure
- 2- mesure de la tension en circuit ouvert pendant 72h

La figure II-12 montre que l'autodécharge initiale est plus importante avec le Maxsorb qu'avec l'OPTI. Cependant, l'autodécharge d'un condensateur à base de Maxsorb est

nettement plus faible suite à 500h de floating (figure II-13), mais elle reste plus importante que celle des deux autres carbones (figure II-14 et II-15).

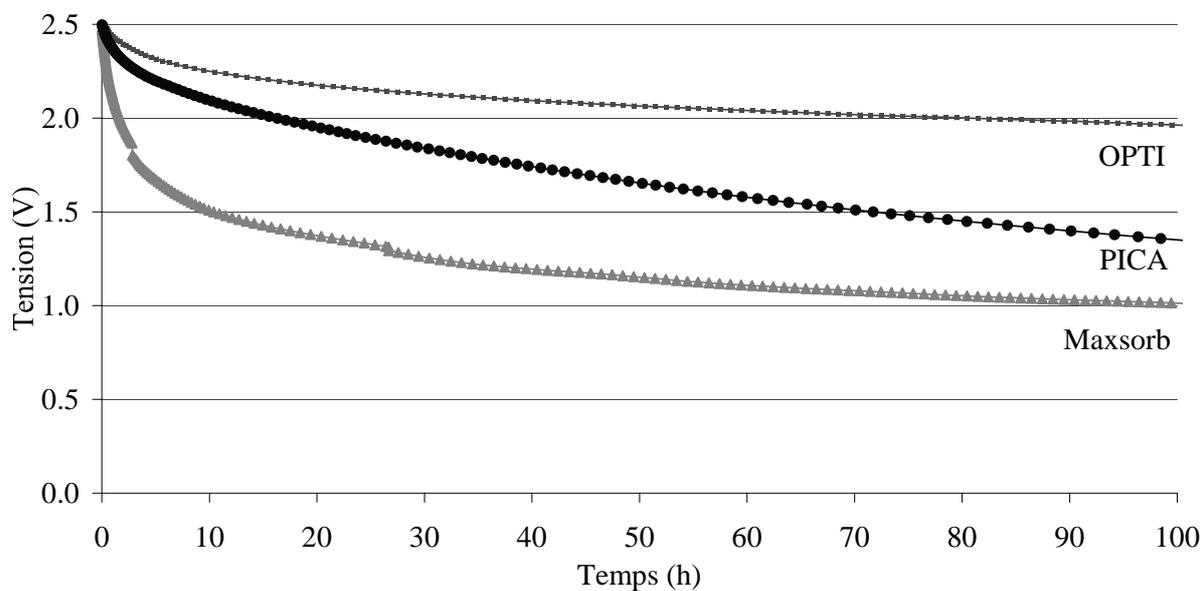


Figure II-12 : Autodécharge initiale de condensateurs à base des trois carbones

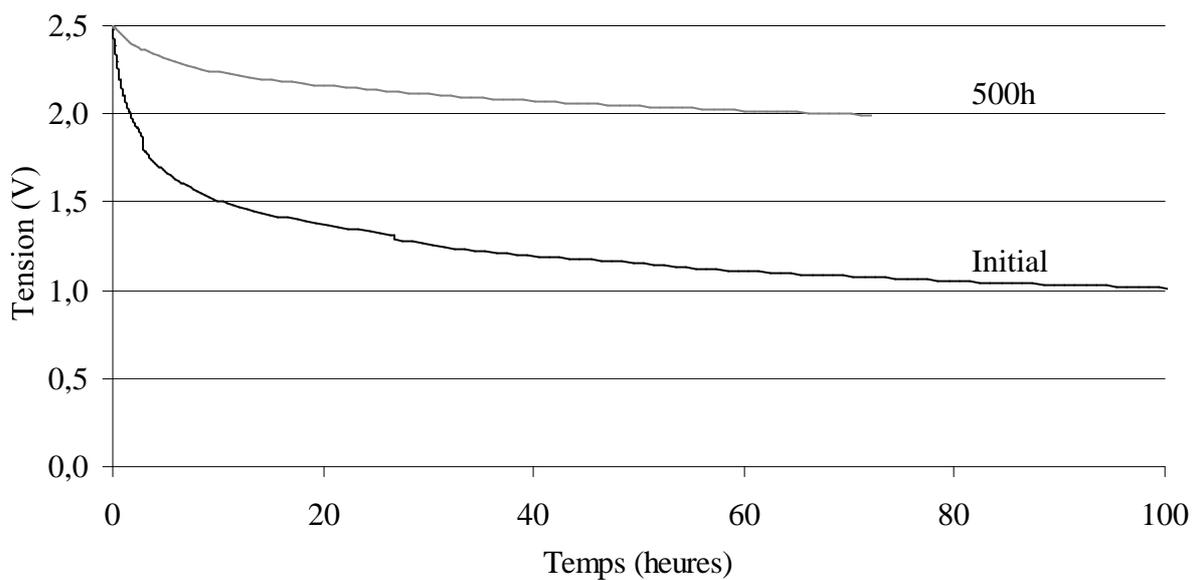


Figure II-13 : Comparaison de l'autodécharge d'un condensateur à base de Maxsorb sans floating et après 500h de floating

La faible autodécharge du supercondensateur à base d'OPTI (Figure II-14) est certainement due à la grande pureté de ce matériau, c'est-à-dire à l'absence de navette électrochimique et à une homogénéité dans la taille des pores. Comme l'autodécharge devient plus faible après un certain temps de fonctionnement (figure II-14), ce carbone a donc des caractéristiques physico-chimiques qui en font un bon candidat pour des applications supercondensateur, puisqu'en outre la capacitance diminue peu. Néanmoins, comme ce carbone est d'un coût assez élevé, il est peu intéressant pour un développement industriel.

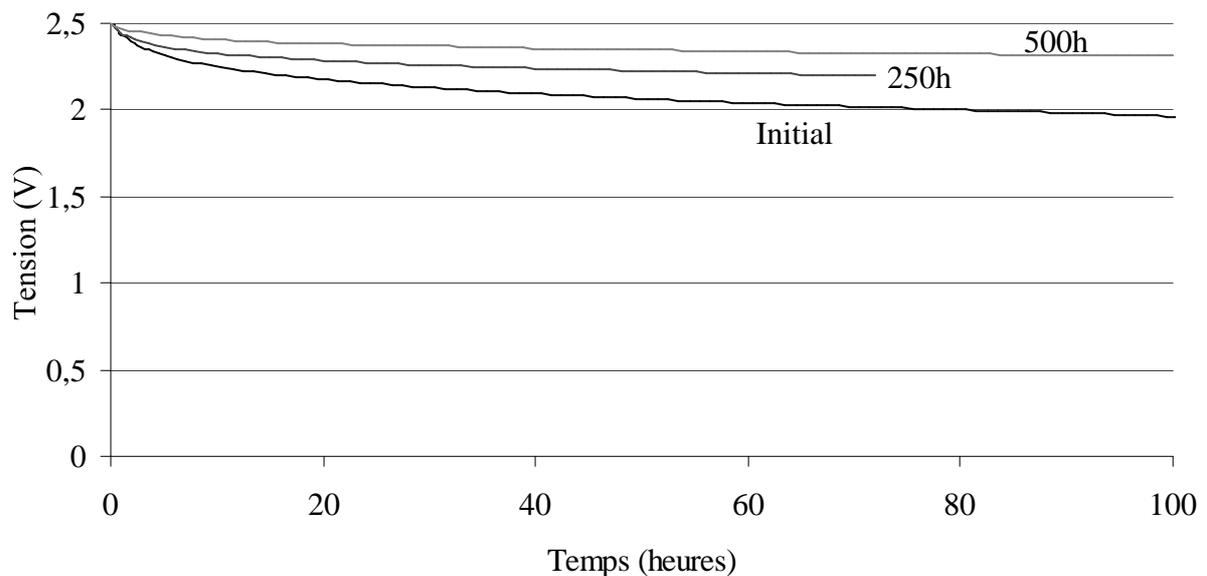


Figure II-14 : Comparaison de l'autodécharge d'un condensateur à base d'OPTI sans floating et après 250h et 500h de floating

Avec le PICA, l'autodécharge initiale a un profil différent de celui des deux autres carbones, tout en étant moins élevée que celle du Maxsorb (figure II-12). Le précurseur de ce carbone étant du bois, on peut supposer qu'il contient un grand nombre d'impuretés métalliques qui pourraient jouer le rôle de navettes électrochimiques. Néanmoins, le comportement en autodécharge s'améliore très nettement à la suite du floating (figure II-15). Ceci suggère que les impuretés métalliques M^{n+} migrent de l'électrode positive vers l'électrode négative où elles sont piégées irréversiblement à l'état M^0 . Compte tenu que la diminution de capacitance reste modérée avec ce carbone et que son coût est également modéré, il est donc assez intéressant industriellement. Il reste cependant à prouver que les impuretés métalliques présentes ne sont pas à l'origine du vieillissement.

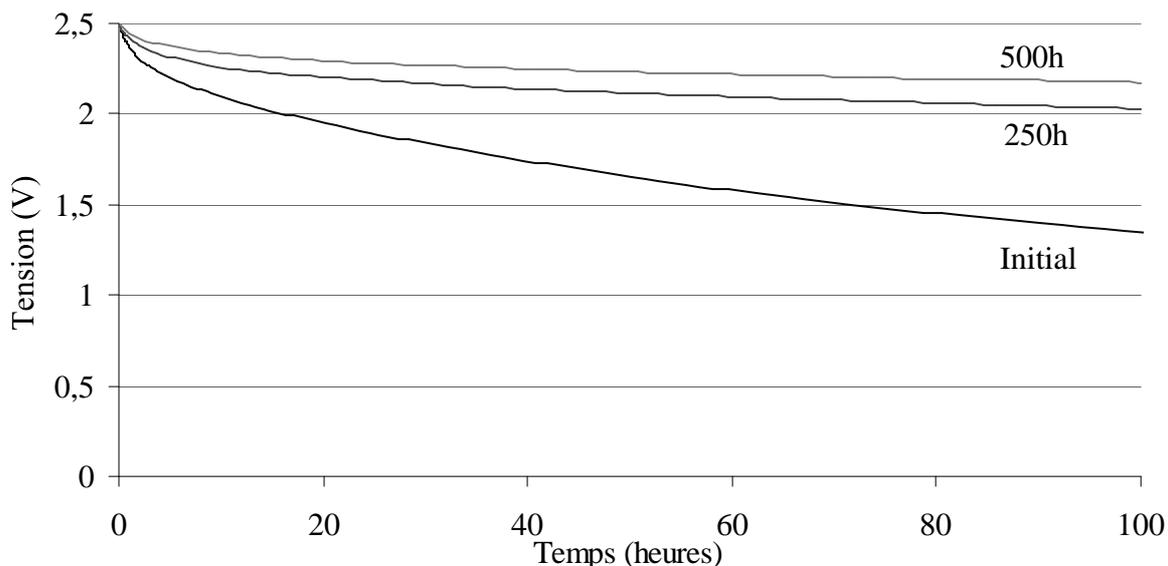


Figure II-15 : Comparaison de l'autodécharge d'un condensateur à base de PICA sans floating et après 250h et 500h de floating

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique, l'autodécharge trouve son origine dans un ensemble de facteurs se superposant : la diffusion des ions (phénomène réversible, thermodynamiquement contrôlé) et la consommation d'espèces par des réactions redox (phénomène réversible ou non). Compte tenu que le premier facteur dépend uniquement de la tortuosité du matériau et de la taille des pores, on peut supposer que plus un carbone aura des pores petits, plus ce phénomène sera limité. Le deuxième paramètre régissant l'autodécharge peut être réversible : c'est le cas lors de la présence de « navettes électrochimiques ». Ces « navettes » peuvent s'oxyder et se réduire aux électrodes et entraînent la consommation de charge. Enfin, les espèces chimiques peuvent être réduites ou oxydées à la surface de l'électrode de façon irréversible. Dans ce cas, on doit assister à une diminution de l'autodécharge, puisque le système se stabilise d'un point de vue thermodynamique. On observe effectivement qu'au cours du vieillissement l'autodécharge diminue pour les trois carbones (figure II-13, II-14 et II-15). Néanmoins, ces phénomènes irréversibles impliquent la consommation d'espèces « mobiles ». Ces espèces peuvent être soit des navettes, soit les ions contenus dans l'électrolyte. La surface des électrodes des condensateurs devrait donc être chimiquement modifiée au cours du vieillissement.

Comme le vieillissement est différent avec les trois carbones, on peut donc supposer qu'ils ont des caractéristiques physico-chimiques et microtexturales différentes. Sachant que, quel que soit le carbone, l'ESR augmente continuellement au cours du vieillissement, on peut donc conclure que l'interface carbone-électrolyte change. La diminution de capacitance

provient vraisemblablement de la dégradation de l'électrolyte et d'une mauvaise accessibilité des pores par l'électrolyte. En bref, comme le carbone activé semble avoir une influence notable sur le vieillissement, il est nécessaire de bien le caractériser.

3. Caractérisation microtexturale et morphologique des carbones activés

Comme nous l'avons vu au cours de l'étude bibliographique, il est actuellement très difficile de rendre compte de la microtexture d'un carbone par un modèle. Nous avons choisi quatre méthodes pour caractériser la microtexture et morphologie des carbones : l'adsorption gazeuse, la microscopie électronique par transmission, la granulométrie laser, la mesure de la conductivité électrique. L'adsorption gazeuse renseigne sur la taille de pores et le volume poreux. La microscopie électronique par transmission permet de visualiser l'état d'organisation locale du carbone. La granulométrie laser donne des informations complémentaires sur la taille de grains ainsi que sur leur distribution.

3-1 Caractérisation microtexturale des carbones activés

3-1-1 Caractérisation des carbones par adsorption de gaz

Les mesures d'adsorption gazeuse ont été réalisées par María-Angeles Lillo-Ródenas à l'Université d'Alicante (Espagne). Les échantillons ont été préalablement dégazés à 200°C pendant 12h. Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller)²²⁴ et les volumes microporeux par la méthode de Dubinin-Radushkevitch (DR). Les volumes mésoporeux ont été déterminés à partir des valeurs de volumes prises pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,2 et 0,7.

Les isothermes d'adsorption des trois carbones sont représentées dans la figure II-16. Le Maxsorb et l'OPTI présentent des isothermes de type I, c'est-à-dire sont exclusivement microporeux, alors que celle du PICA est de type IV montrant la présence de mésopores. Les caractéristiques poreuses des trois carbones sont rassemblées dans le tableau II-2 et comparées aux valeurs de capacitance. Le Maxsorb est un carbone dont la microporosité est très développée. La différence entre les volumes CO_2 et N_2 montre que la taille de micropores est relativement large. En revanche, l'isotherme d'adsorption de l'OPTI est caractéristique d'une distribution de taille de micropores plus resserrée que celle du Maxsorb. Bien que l'OPTI et le Maxsorb aient des surfaces BET très différentes, leurs capacitances sont

quasiment identiques. Ceci confirme qu'il n'existe pas de corrélation entre la surface BET et la capacitance, et que la taille des pores de l'OPTI est mieux adaptée à celle des ions de l'électrolyte.

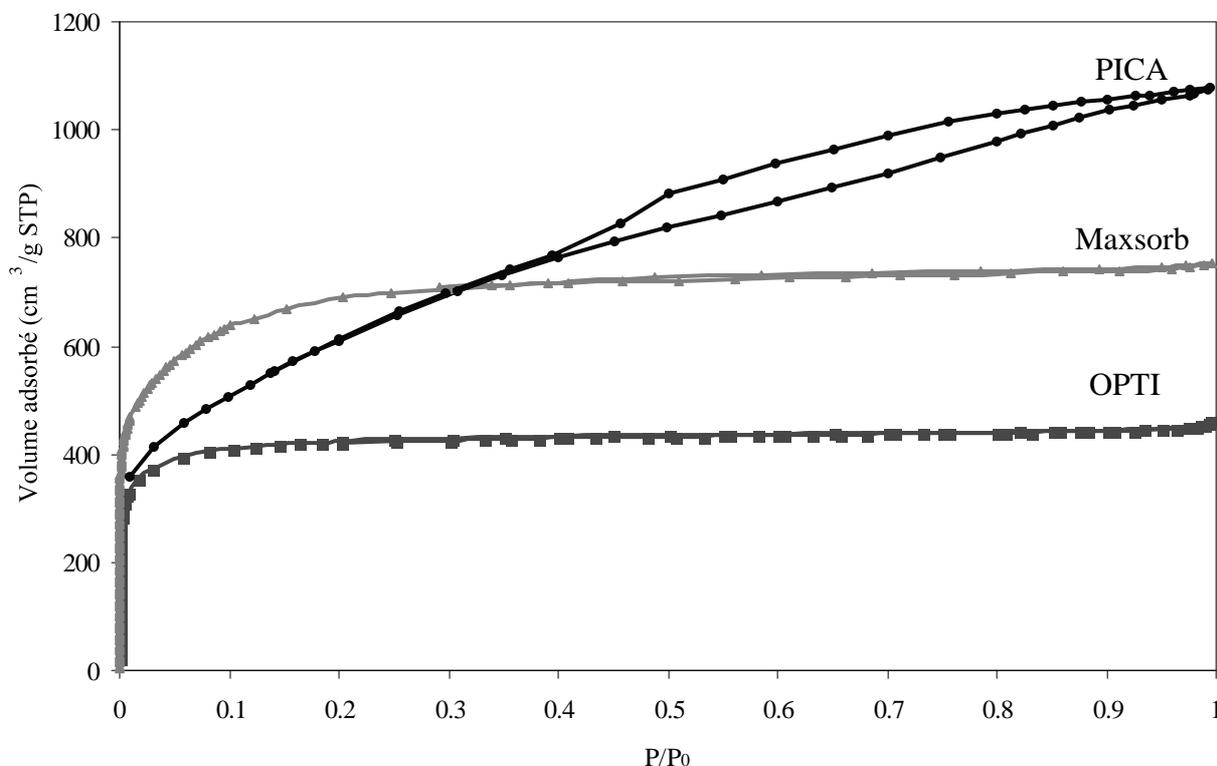


Figure II-16 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77K des carbones Maxsorb, OPTI et PICA

Carbone	Capacitance massique (F/g)	Capacitance volumique (F/cm ³)	Surface spécifique BET (m ² /g) avec N ₂	Surface DR avec CO ₂ (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g) avec N ₂	Volume microporeux (cm ³ /g) avec CO ₂	Volume mésoporeux (cm ³ /g) (N ₂)
Maxsorb	104	40	2500	1930	0,94	0,74	-
OPTI	96	45	1600	n.d.	0,51	n.d.	-
PICA	98	29	2200	1620	0,87	0,62	0,37

Tableau II-2 : Données déduites des mesures d'adsorption d'azote et de CO₂ pour les trois carbones et comparaison avec leurs capacitances volumiques et massiques

Le PICA est un carbone micro/mésoporeux, avec une distribution de tailles de micropores assez large comme le montre la différence entre les volumes poreux mesurés à l'azote et au CO₂. La présence de mésopores est responsable de la faible capacitance volumique mesurée avec ce carbone. Tout ceci montre qu'il est, *a priori*, plus intéressant d'utiliser un carbone exclusivement microporeux. Outre le fait que la capacitance volumique

est plus élevée, il est possible d'utiliser une quantité plus faible d'électrolyte, et donc de réduire le coût de production, quand on sait que l'électrolyte constitue une part importante du prix d'un condensateur.

3-1-2 Caractérisation des carbones activés par microscopie électronique par transmission

La microscopie électronique par transmission (MET) a été réalisée au CRMD sur un microscope CM20 (Philips). La technique utilisée est celle des franges de réseau 002. Elle permet la visualisation directe du profil des couches aromatiques grâce aux franges produites par interférence du faisceau incident avec les faisceaux 002 diffractés sur le plan des couches aromatiques. La limite de résolution de cette technique avec le microscope utilisé est de 0,15nm. La MET permet de déterminer la structure et la microtexture des matériaux à l'échelle nanométrique. Les seuls plans apparaissant en MET sont ceux qui sont sensiblement parallèles à la direction du faisceau d'électrons incident.

La figure II-17 montre que le Maxsorb est un carbone activé très désorganisé. Les feuillets de graphène sont par empilements de 1 à 3. La microtexture présente quelques mésopores (voir flèches sur la figure II-17).

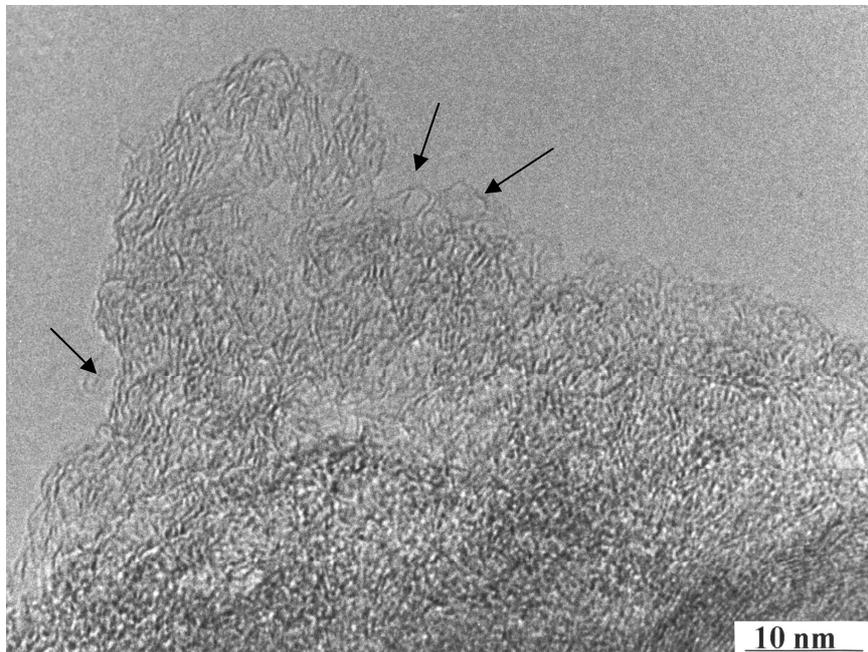


Figure II-17 : Image de microscopie électronique par transmission du carbone Maxsorb. Les flèches indiquent des mésopores.

L'image de MET de l'OPTI montre que ce carbone ne comporte que des micropores (figure II-18). Les feuillets de graphène sont dans des empilements de 3 à 5. En outre, on voit clairement que ce matériau est plus dense que le Maxsorb.

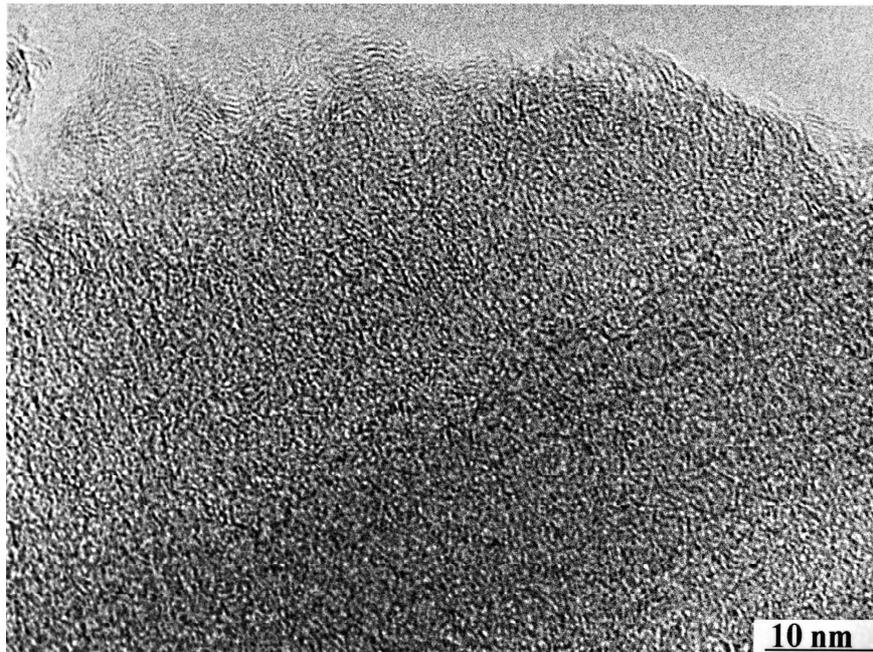


Figure II-18 : Image de microscopie électronique par transmission de l'OPTI

Dans le cas du PICA, les clichés de microscopie électronique confirment les résultats obtenus par adsorption gazeuse. Le PICA est un carbone assez peu compact, essentiellement microporeux, avec des mésopores (figure II-19).

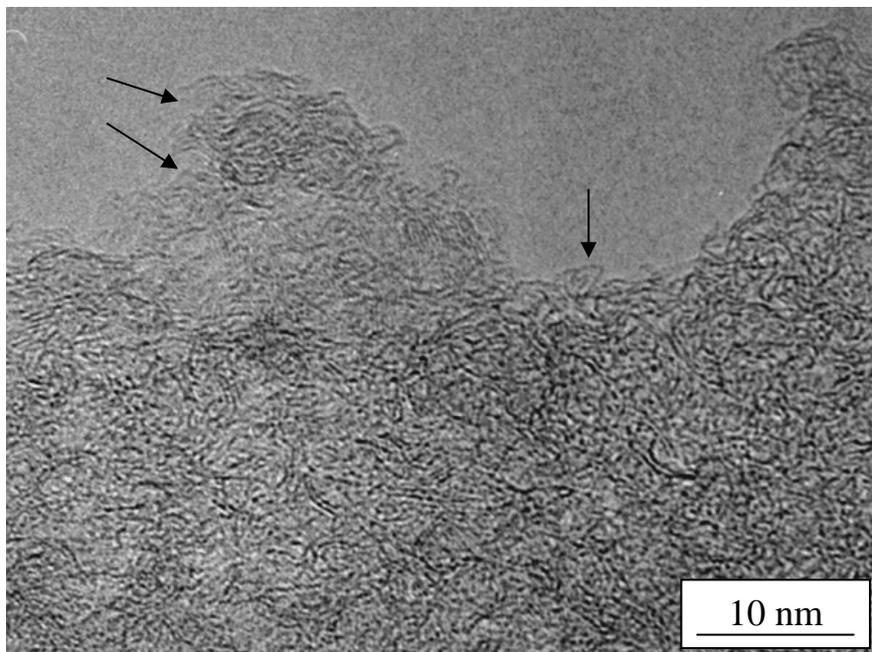


Figure II-19: Image de microscopie électronique par transmission du PICA. Les flèches indiquent des mésopores.

3-2 Caractérisation morphologique des carbones activés

3-2-1 Granulométrie des carbones activés

Les mesures de granulométrie laser ont été réalisées sur un appareil de type Mastersizer de la marque Malvern. La taille moyenne des particules du Maxsorb est de $31\mu\text{m}$, ce qui le place dans la catégorie des carbones activés à grosses particules pour la technologie d'enduction (figure II-20). Dans le cas de l'OPTI, la taille moyenne de grain se situe autour de $5\mu\text{m}$. Le PICA a une granulométrie assez resserrée autour de $10\mu\text{m}$. Ce carbone constitue donc un intermédiaire entre l'OPTI et le Maxsorb en terme de granulométrie. On peut également remarquer qu'à la différence de l'OPTI, le PICA ne présente pas de fines particules ($<0,5\mu\text{m}$).

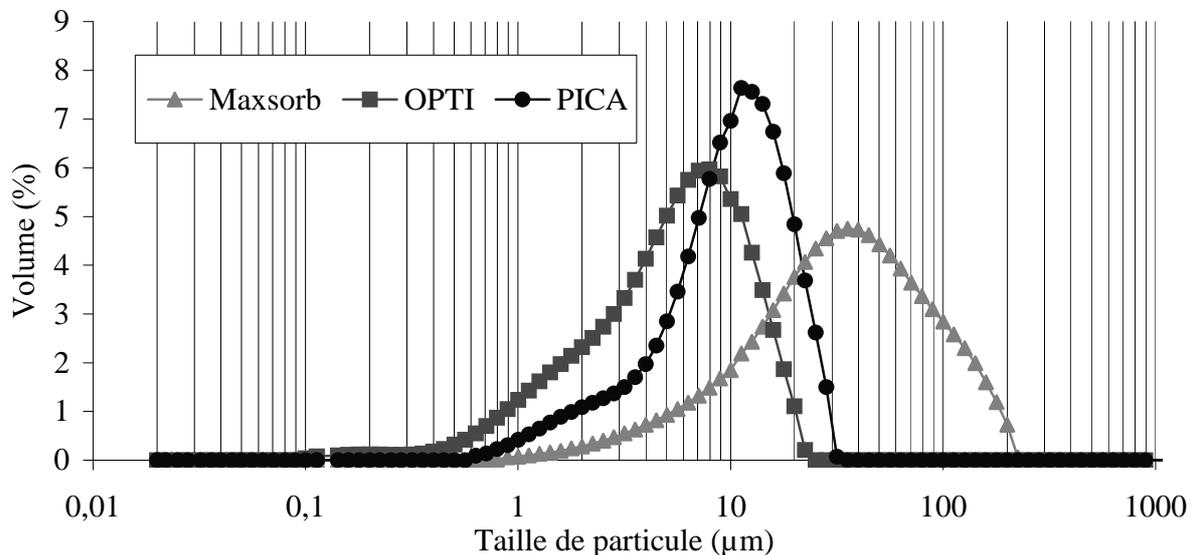


Figure II-20 : distribution de la taille des grains des trois carbones

3-2-2 Conductivité et densité apparente du carbone

La conductivité et la densité « apparente » des poudres de carbone ont été mesurées dans une cellule simple présentée figure II-21.

Une quantité de poudre de l'ordre de 100mg est placée dans un cylindre creux de plexiglas et comprimée entre deux barreaux d'acier plans, polis, isoaxiaux de diamètre 8mm et ajustés au diamètre de la cavité du cylindre. Par la mesure du volume, il est donc facile de calculer la densité apparente. En imposant un courant et en mesurant de la tension, il est possible de déduire la résistance à partir de la loi d'Ohm $U=RI$, et la conductivité (en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Après vérification avec un pied à coulisse de la longueur initiale entre deux trous A et B situés perpendiculairement sur chaque électrode, on place donc le carbone dans le cylindre et

on positionne la cellule dans l'étrier (figure II-21). La poudre est comprimée à des pressions comprises entre 10kg.cm^{-2} à 50kg.cm^{-2} à l'aide d'une clef dynamométrique. Aux différentes valeurs de compression, la distance entre A et B est mesurée. De cette valeur, on peut déduire la densité apparente du matériau. La résistance est obtenue par moyenne des valeurs mesurées pour trois valeurs de courant. De manière arbitraire, nous avons choisi de donner les valeurs de densité apparente et de conductivité grain-grain à 40kg.cm^{-2} .

Cette méthode permet de montrer que la conductivité grain-grain d'un matériau est différente de sa conductivité « intrinsèque ». La conductivité grain-grain dépend de la taille des grains. Effectivement, plus un matériau conducteur est divisé, plus la résistance macroscopique est élevée, les électrons de conduction devant effectuer plus de « sauts » entre les grains. Cette conductivité par « saut » est défavorisée par la présence de groupes de surface. La conductivité intrinsèque dépend de la quantité d'électrons de conduction, de la taille du domaine étudié et de la forme de l'objet (direction préférentielle ou non). Cette conductivité peut être étudiée par résonance paramagnétique électronique afin de déterminer la part d'électrons localisés et de conduction dans un matériau.

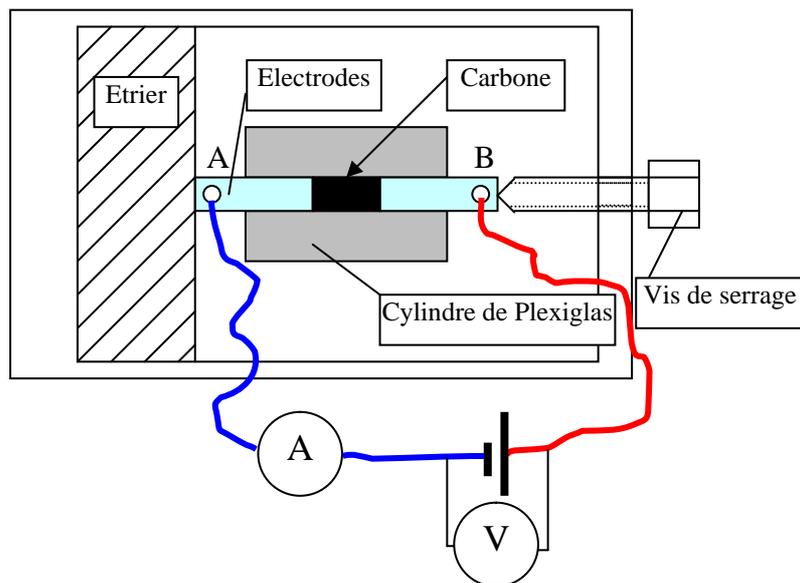


Figure II-21 : Cellule de mesure de la densité apparente et de la conductivité électrique des carbones

La valeur de conductivité du Maxsorb est de $0,53\text{S.cm}^{-1}$ et sa densité apparente est de 0,65. Malgré une taille de grains élevée, cette conductivité est plutôt faible. Cela signifie donc que la conductivité grain-grain est faible. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une très grande quantité de groupes de surface, ce que nous démontrerons par la suite. La faible valeur

de densité apparente se corrèle bien aussi avec la forte désorganisation de la microtexture observée par MET.

La conductivité de l'OPTI est de $0,23\text{S.cm}^{-1}$ et la densité apparente est de 0,78. La faible valeur de la conductivité de l'OPTI peut s'expliquer par la très faible taille des particules. Cette faible taille de particules va également dans le sens d'une résistance plus élevée d'un point de vue électrochimique. La forte densité apparente de l'OPTI trouve son explication dans la microtexture relativement plus compacte que celle du Maxsorb. En microscopie électronique par transmission, nous avons vu effectivement que les pores sont plus petits et que le nombre de feuillets empilés est plus important, donc que le matériau est plus dense.

La conductivité du PICA est relativement élevée ($0,78\text{S.cm}^{-1}$ à $1,27\text{S.cm}^{-1}$ selon les différents lots testés). La forte conductivité de ce carbone peut s'expliquer par la faible concentration de groupes oxygénés de surface, et par la taille de grains double par rapport à l'OPTI. La densité apparente du PICA est relativement faible (0,42). Cette densité provient certainement du type d'activation ainsi que du précurseur. L'adsorption gazeuse a permis de montrer que ce carbone est micro et mésoporeux. La présence de ces mésopores contribue à affaiblir la densité du carbone. Il est donc maintenant clair que la faible valeur de capacitance volumique observée avec le PICA est directement la conséquence de cette faible densité.

4. Caractérisation physico-chimique des carbones activés

Les carbones activés peuvent également être caractérisés par leur fonctionnalité de surface. Elle joue un rôle essentiel dans l'adsorption des polluants de l'air et de l'eau.

4-1 Méthodes de caractérisation de la fonctionnalité d'un carbone activé

Au cours de l'étude bibliographique, nous avons vu qu'une seule méthode ne permettait pas de décrire de façon précise la fonctionnalité de surface d'un carbone activé. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser plusieurs méthodes afin de pouvoir caractériser les matériaux. L'analyse élémentaire permet de donner le pourcentage massique de l'oxygène dans le carbone sans pour autant donner la forme sous laquelle il est présent. Le titrage acido-basique permet de doser semi-quantitativement les groupes oxygénés présents. Enfin, des mesures par RPE ont été effectuées afin de doser la quantité de radicaux libres présents dans les différents carbones activés. Ces radicaux sont très réactifs et pourraient potentiellement jouer un rôle dans le vieillissement.

4-1-1 Analyse du taux d'oxygène d'un carbone activé

La micro-analyse élémentaire permet de déterminer les différentes teneurs massiques des éléments à partir de prélèvements de l'ordre du milligramme. Dans le cas de l'oxygène, les groupes présents sont décomposés totalement à 1080°C sous courant d'azote. L'oxygène obtenu suite à cette décomposition est transformé en monoxyde de carbone par passage sur un charbon actif à 1120°C. La quantité de monoxyde de carbone est déterminée par un détecteur spécifique infrarouge.

Les carbones activés sont des matériaux hydrophiles adsorbants. Le dosage de l'oxygène nécessite donc un dégazage avant l'analyse afin de s'affranchir de la contribution de l'eau dans l'oxygène dosé. L'ensemble des échantillons a été dégazé dans des tubes en verre sous vide secondaire à des températures de 140°C ou 200°C. La température de 140°C a été choisie par référence à la température maximale de séchage des électrodes à base d'un liant cellulosique sans dégradation thermique de celui-ci. Comme à cette température, toute l'eau n'est pas éliminée, nous avons effectué également des dégazages à 200°C. Les tubes ont été scellés après un dégazage d'au moins 15h. Les échantillons ont été analysés au Service d'Analyse Élémentaire à Vernaison (CNRS) et les résultats sont donnés dans le tableau II-3.

4-1-2 Titration acido-basique

Une masse de 500mg de carbone activé à doser est mise en présence d'un volume de 25mL de chaque base (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOC₂H₅) de concentration initiale 0,1mol.L⁻¹ ou d'acide (HCl, 0,1mol/L), puis agité pendant 48h. Ensuite, le réactif en excès est dosé en retour. Les bases en excès sont dosées par de l'acide chlorhydrique et l'acide en excès est dosé par la soude.

4-1-3 Mesure du pH d'un carbone activé

Le pH a été mesuré selon une méthode classique par ajout de 150 mL d'eau du robinet (proche de la neutralité) à 10g de charbon actif. Le mélange est porté à ébullition pendant 5 à 10 minutes, puis refroidi à température ambiante. La mesure du pH est effectuée sur le filtrat provenant de l'extrait aqueux.

4-1-4 Mesure de la susceptibilité d'un carbone activé

Smidt et Van Krevelen²²⁵ ont montré que l'oxygène de l'air qui pénètre dans la porosité d'un matériau possède un moment magnétique (état de triplet) qui interagit avec les

radicaux libres. Ce phénomène est significatif dans le cas des carbones activés et la largeur de raie peut passer de quelques Gauss à quelques dizaines de Gauss. C'est pourquoi tous nos échantillons ont été dégazés à 200°C sous une pression de 10^{-6} mBar pendant 15h dans des tubes de silice pure afin d'éviter toute contamination provenant de l'oxygène. Les expériences ont été effectuées sur un appareil Bruker ESR 300 au CRMHT (Orléans). La masse des carbones a été mesurée avant dégazage. Après la double intégration du signal permettant l'obtention de χ , nous avons tracé la courbe $T.\chi=f(T)$. Toutes les valeurs de χ ont été rapportées à une masse unité.

4-2 Résultats

L'ensemble des données relatives aux trois carbones est regroupé dans le tableau II-3. Les taux d'oxygène pour des dégazages effectués à 140°C sont respectivement de 7,5%, 1,9% et 1,8% pour le Maxsorb, l'OPTI et le PICA. Dans le cas d'un dégazage mené à 200°C, les taux sont de 6,2% pour le Maxsorb et 1,7% pour le PICA et l'OPTI. On remarque une grande différence entre les taux observés pour les deux températures dans le cas du Maxsorb. L'analyse thermogravimétrique sur le Maxsorb, présentée plus loin, montrera que l'eau absorbée sur les groupes hydrophiles de surface n'est pas totalement éliminée à 140°C.

Le titrage acido-basique du Maxsorb montre que sa fonctionnalité de surface est la plus importante des trois carbones. Les groupes les plus nombreux sont les acides carboxyliques et les groupes phénoliques. Ce sont ces groupes carboxyliques qui confèrent un pH acide à ce carbone (pH=3,5). Sachant que la tenue mécanique de la CMC n'est bonne que pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 10, une telle valeur de pH est susceptible d'entraîner une décohésion de la masse active du collecteur en aluminium au cours du fonctionnement d'un supercondensateur à base de Maxsorb. C'est en effet avec le Maxsorb que la diminution de capacité est la plus prononcée au cours du floating. On peut donc supposer que la fonctionnalité de surface joue un rôle essentiel dans le vieillissement.

Le titrage acido-basique de l'OPTI montre qu'il est pauvre en fonctions de surface. Seuls les groupes basiques et phénoliques apparaissent en quantité importante. Comme les groupes basiques sont plus nombreux que les groupes carboxyliques, cela explique la valeur légèrement basique du pH de l'OPTI (pH=8,5).

La concentration de groupes de surface du PICA est également faible, ce qui est en bon accord avec les résultats d'analyse élémentaire et de pH (6,5). La quasi-neutralité du pH d'un carbone peut provenir soit d'une balance de pH entre les groupes de surface, soit de l'absence de groupe de surface.

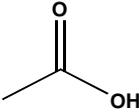
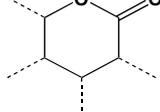
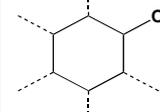
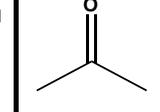
	Taux d'oxygène	Concentration de groupes de surface en meq/g					pH dans l'eau
						Bases	
Maxsorb	6,2%	0,60	0,00	2,17	0,00	0,12	3,5
OPTI	1,7%	0,04	0,00	0,88	0,10	0,33	8,5
PICA	1,7%	0,05	0,06	0,88	0,00	0,15	6,5

Tableau II-3 : Taux d'oxygène, pH et concentration de groupes de surface des trois carbones

La loi de Curie-Weiss est assez bien vérifiée pour le domaine de température étudié, et on retrouve également le résultat de Ishii et Kaneko^{226,227} pour ces trois carbones activés (figure II-22). Nous pouvons donc affirmer que le Maxsorb contient une quantité effectivement plus importante d'électrons localisés. Ces électrons pourraient entrer en jeu dans des mécanismes radicalaires de décomposition de l'électrolyte, lesquels seraient responsables, au moins en partie, de la diminution des performances électrochimiques. Nous n'observons pas de différence très importante entre le PICA et l'OPTI, ce qui se corrèle bien avec le vieillissement électrochimique quasiment semblable de ces deux carbones.

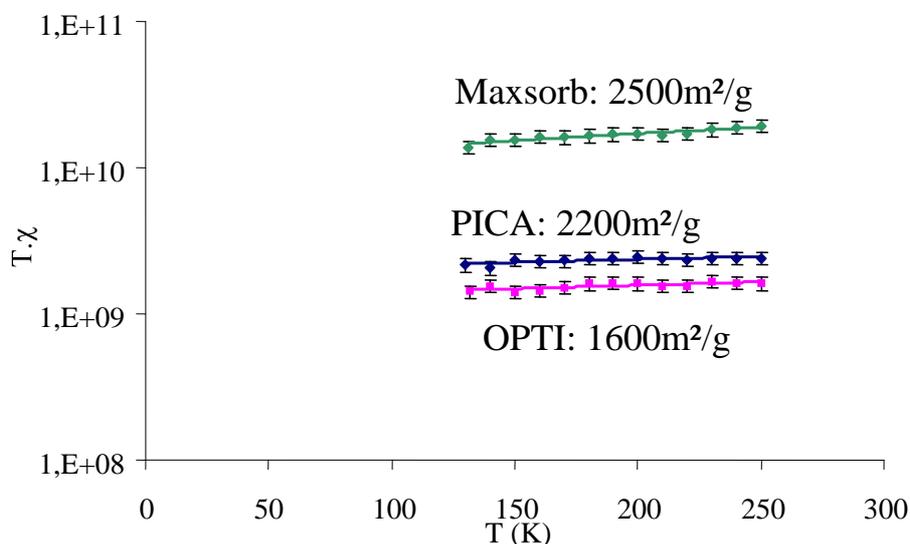


Figure II-22 : vérification de la loi de Curie-Weiss pour les trois carbones activés étudiés

4-3 Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse

Les analyses thermogravimétriques (ATG) couplées à l'analyse des gaz émanants par spectrométrie de masse ont été réalisées à l'ICMCB à Bordeaux sous la direction de Sylvie

Bordere. Un des objectifs principaux est de déterminer les températures de départ de l'eau physisorbée ou chimisorbée des carbones.

L'ATG des trois carbones (figure II-23) permet de confirmer que le Maxsorb possède une quantité d'espèces physisorbées (eau) et chimisorbées beaucoup plus importante que les deux autres carbones. Ce fait est confirmé par l'analyse par spectrométrie de masse des gaz émanants (Figure II-24). L'eau se dégage en deux temps à environ 100°C et 225°C. Le CO₂ commence à se dégager à partir de 200°C. Le premier départ d'eau correspond à l'eau physisorbée. Le second pic intense à m/e=17 et 18 pourrait correspondre au départ des OH phénoliques. Le titrage acido-basique montre en effet que ces groupes sont présents en quantité importante dans le Maxsorb. Le départ de CO₂ s'explique par la présence d'une grande quantité de groupes carboxyliques révélée tant par le titrage acido-basique que par le pH très acide de ce carbone.

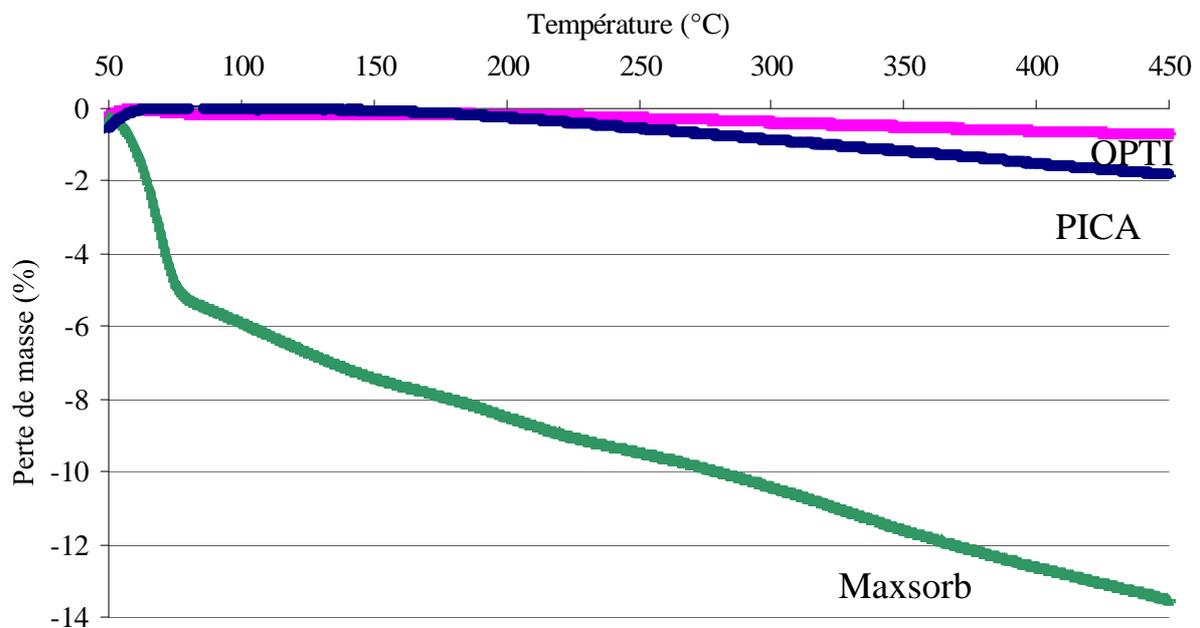


Figure II-23 : Analyses thermogravimétriques des trois carbones. Vitesse de montée en température : 2°C/mn. Prise d'essai : de l'ordre de 10mg. Gaz utilisé : argon.

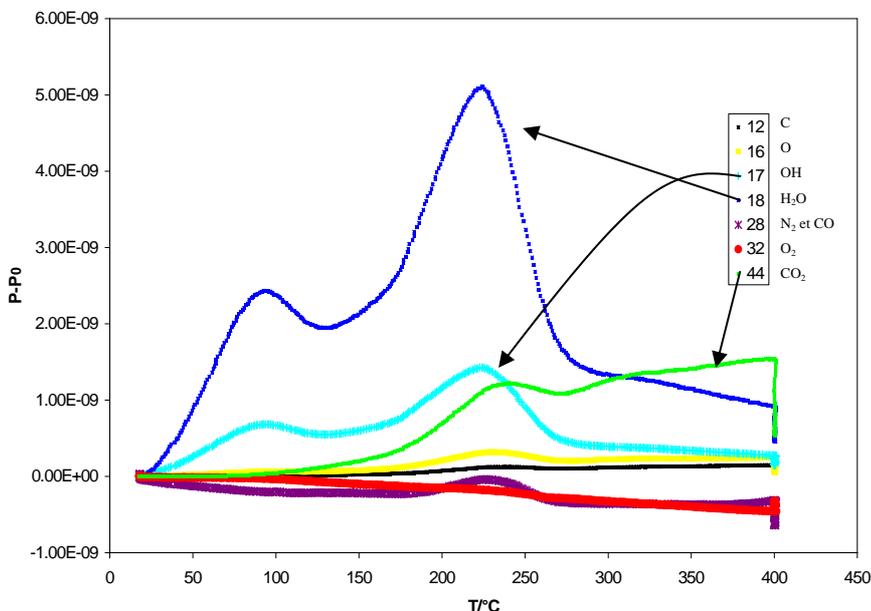


Figure II-24 : Spectrométrie de masse des gaz dégagés du Maxsorb. Mêmes conditions expérimentales que dans la figure II-23.

L'analyse thermogravimétrique (figure II-23) et l'analyse des gaz émanants (figure II-25) de l'OPTI montre un faible dégagement de composés volatils. Il est à noter que les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées deux fois pour l'OPTI en raison des faibles pressions partielles des différents gaz. Le principal gaz qui se dégage est l'eau, soit adsorbée ($\sim 100^\circ\text{C}$), soit provenant de la décomposition de phénols ($\sim 200^\circ\text{C}$). La quantité de CO_2 observée est quasi négligeable, en bon accord avec le titrage acido/basique montrant que les groupes carboxyliques sont quasi inexistant.

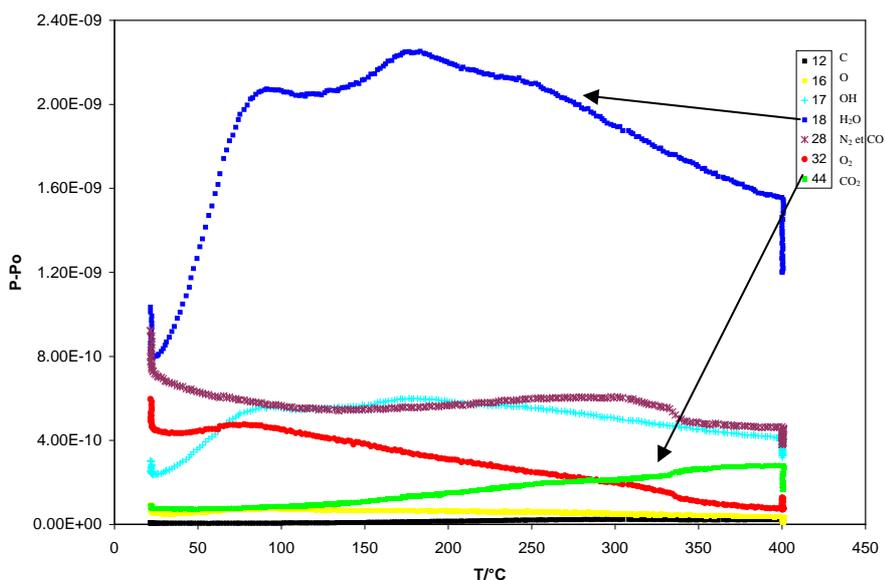


Figure II-25 : Spectrométrie de masse des gaz dégagés de l'OPTI. Mêmes conditions expérimentales que dans la figure II-23.

4-4 Analyse du PICA par fluorescence X

Nous avons vu que le précurseur de ce carbone était un bois. Or, dans l'étude bibliographique, nous avons rappelé que la présence d'une quantité importante de métaux pouvait être responsable d'une partie de l'autodécharge. L'analyse par fluorescence X montre que ce carbone comporte de nombreuses impuretés (tableau II-4) ce qui permet de comprendre que l'autodécharge initiale soit assez importante. Néanmoins, la diminution de l'autodécharge de ce carbone avec le temps de floating tend également à montrer que les métaux finissent par se fixer sur les électrodes. On peut supposer que la quantité de métaux sera plus importante à l'électrode négative qu'à l'électrode positive puisque les métaux sont généralement présents sous forme cationique et vont donc migrer de l'électrode positive vers l'électrode négative. Nous verrons plus loin que l'analyse par XPS permet de confirmer cette migration.

Elément	Ca	Si	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Ba	P
Taux (ppm)	264	72	53	61	29	18	24	7	23	818

Tableau II-4 : impuretés présentes dans le carbone PICA

5. Conclusion

Dans un premier temps, nous avons vu que le vieillissement des condensateurs à base des trois carbones est différent, avec des points communs cependant. La capacitance diminue au cours du floating, la résistance à basse fréquence augmente et l'autodécharge diminue. La diminution de capacitance indique un changement de l'interface électrolyte-carbone. Nous en avons conclu que le carbone était à la base des phénomènes de vieillissement observés, puisque tous les condensateurs ont été préparés avec la même formulation d'électrode. La diminution de l'autodécharge peut s'expliquer entre autres par la fixation d'espèces jouant un rôle de navettes, notamment dans le cas du PICA qui contient de nombreuses impuretés métalliques. La diminution de capacitance pourrait s'expliquer par la dégradation de l'électrolyte. Les produits de dégradation pourraient alors se fixer sur le carbone et limiter l'accessibilité des pores. Cette hypothèse corrobore un fait observé au cours de l'étude précédente réalisée chez SAFT qui avait montré que la masse des électrodes augmente avec le vieillissement.

Au cours de l'étude bibliographique, nous avons vu que la fonctionnalité de surface est parfois mise en cause pour expliquer ces phénomènes électrochimiques. Nous confirmons effectivement que le vieillissement est le plus important avec le carbone le plus riche en groupes de surface, le Maxsorb. La diminution de capacitance semble liée à la surface spécifique BET, et elle se classe dans l'ordre croissant OPTI-PICA-Maxsorb. Comme la concentration d'électrons localisés est proportionnelle à la surface BET, on peut supposer que ces électrons interviennent dans des réactions redox, et jouent dans le même sens que les groupes oxygénés de surface. Cela pourrait justifier la tendance actuelle à choisir des carbones activés dont la surface n'excède pas $1500\text{m}^2/\text{g}$ pour l'application supercondensateur.

Enfin, nous avons vu que la morphologie des trois carbones est différente. La taille de grains du PICA semble proche de la valeur optimale donnée par les concurrents, alors que celle de l'OPTI apparaît comme étant trop faible, ce qui entraîne une diminution de la conductivité interparticulaire. Dans le cas du Maxsorb, la taille de grains est trop élevée, et la tenue mécanique est médiocre. Par la suite, nous négligerons ce facteur morphologique, car nous ne sommes pas en mesure de pouvoir effectuer une formulation d'électrode avec la taille de grains désirée.

Nous avons vu que l'eau s'adsorbe dans les carbones activés, surtout lorsqu'ils ont une fonctionnalité de surface riche en groupes oxygénés hydrophiles. En milieu organique, l'eau contribue à diminuer fortement la fenêtre de stabilité de l'électrolyte et elle est donc génératrice d'émission de gaz (hydrogène et oxygène) quand la tension de fonctionnement est plus élevée que la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Ces gaz peuvent gêner l'accessibilité des pores par l'électrolyte, et aussi entraîner un gonflement du supercondensateur, avec écartement des électrodes.

En résumé, les trois facteurs intrinsèques à la nature du charbon actif les plus importants pouvant entrer en jeu dans les phénomènes de vieillissement sont la fonctionnalité de surface, la microtexture et la présence de l'eau. *A priori*, la microtexture intervient de façon plutôt indirecte par la concentration d'électrons localisés. Tenant compte des différents phénomènes macroscopiques et électrochimiques observés, il semble que la décomposition de l'électrolyte soit la cause essentielle du vieillissement et que ce dernier soit lié à la fonctionnalité de surface du carbone.

Si les électrodes sont le siège de phénomènes de décomposition de l'électrolyte, on doit pouvoir les mettre en évidence par spectroscopie de photoélectrons X ou par résonance magnétique nucléaire, tant à la surface des électrodes que dans leur volume. C'est l'objet de la partie suivante.

PARTIE III :

Caractérisation des supercondensateurs vieillis

PARTIE III :

Caractérisation des supercondensateurs vieillis

Des travaux antérieurs menés chez SAFT ont montré que le fonctionnement d'un supercondensateur pendant une longue durée entraînait une augmentation de la masse des électrodes. Cette prise de masse est probablement due à une dégradation de l'électrolyte dans la porosité. Le but de l'étude qui va suivre est donc de prouver cette dégradation en déterminant la composition chimique des électrodes de condensateurs soumis à des conditions de charge prolongée, et de vérifier si la porosité des électrodes usagées a été modifiée.

Nous avons utilisé trois méthodes qui sont apparues pertinentes pour cette étude : l'adsorption gazeuse, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), permettant de déterminer les états chimiques de la surface des carbones, et la résonance magnétique nucléaire (RMN) de trois éléments (bore ^{11}B , sodium ^{23}Na et fluor ^{19}F) qui donne des informations sur la composition chimique dans le volume du matériau.

1. Méthode de préparation des échantillons

Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que les carbones activés présentent des interactions fortes avec de nombreux gaz, tels que l'oxygène, l'eau... Pour s'affranchir des pollutions par les constituants de l'air qui pourraient compliquer l'interprétation des mesures, nous avons mis au point un protocole de traitement des échantillons, soit sous atmosphère inerte (argon ultra pur), soit sous vide secondaire.

1-1 Méthode de préparation des électrodes neuves ou vieilles pour les analyses d'adsorption gazeuse, XPS et RMN

Les échantillons vieillis étudiés par adsorption gazeuse, XPS et RMN proviennent soit d'éléments industriels (cas du Maxsorb et de l'OPTI), soit de condensateurs de type « coffee-bag » (tableau III-1). La figure III-1 illustre l'ensemble des étapes de préparation des échantillons pour les études expérimentales.

A l'issue du « floating », les supercondensateurs sont démontés à l'intérieur d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon (2ppm d'oxygène et 0,5ppm d'eau). Les électrodes

positives et négatives sont stockées séparément dans des récipients en polyéthylène contenant de l'électrolyte anhydre. Elles sont ensuite lavées pendant une semaine dans un extracteur de Kumagawa fonctionnant sous flux d'argon ultra-pur. Le solvant d'extraction utilisé est l'acétonitrile pur. En raison même du principe de fonctionnement de l'extracteur de Kumagawa, l'extraction est très efficace, car le liquide qui lave le matériau d'électrode est à une température proche de l'ébullition (dans le cas de l'acétonitrile, $T_{\text{ébullition}}=81,6^{\circ}\text{C}$). Après une semaine de lavage, la nacelle contenant l'électrode est transférée sous atmosphère contrôlée dans un pistolet permettant l'élimination de l'acétonitrile sous vide primaire à 139°C (température d'ébullition du m-xylène) pendant une semaine. Suite à ce dégazage, le pistolet est transféré en boîte à gants et l'électrode est placée dans un ballon où elle est stockée en attendant les analyses ultérieures.

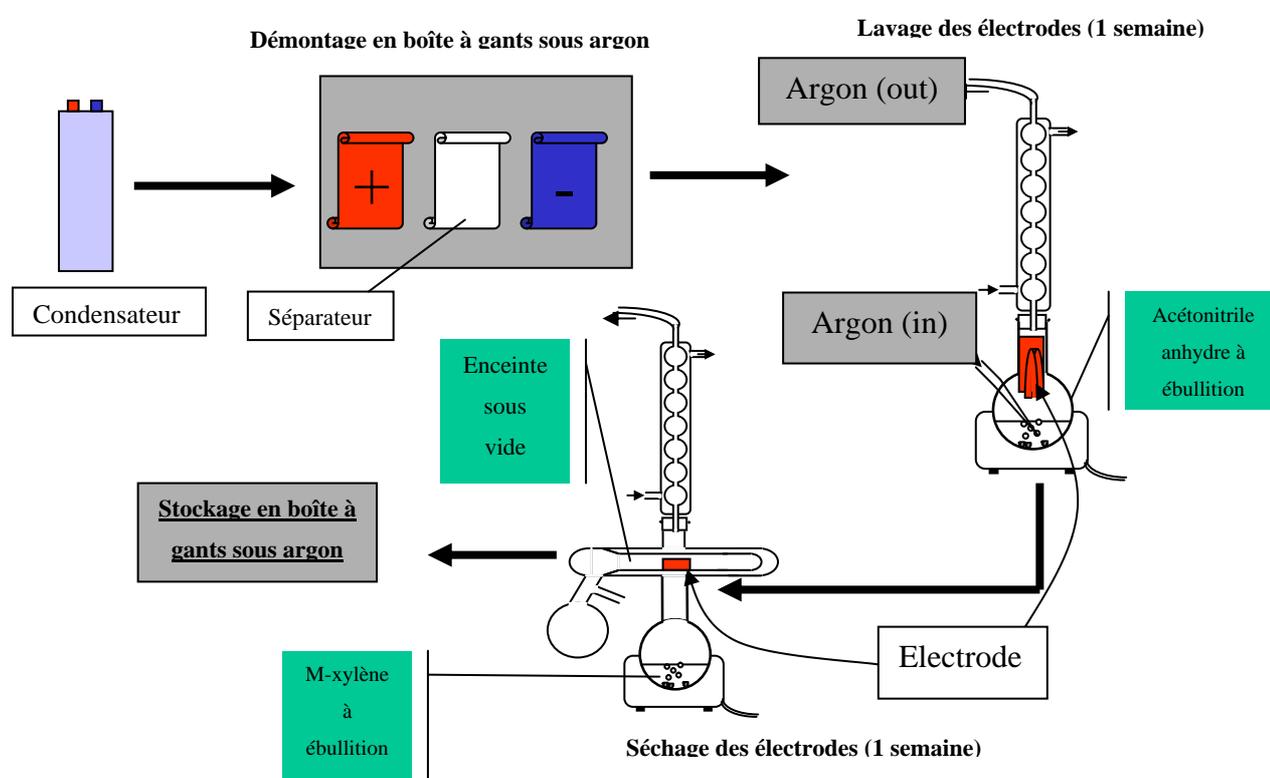


Figure III-1 : Schéma des différents traitements appliqués aux électrodes vieilles avant les analyses d'adsorption gazeuse, XPS et RMN

Afin que les analyses d'adsorption gazeuse et XPS des électrodes vieilles puissent être comparées à celles obtenues avec les électrodes neuves de référence, nous avons traité ces dernières de manière analogue. Elles ont d'abord été dégazées pendant 15h à 140°C sous vide

secondaire afin d'éliminer les espèces chimisorbées (eau, air), puis elles ont ensuite été imprégnées sous vide par l'électrolyte (Et_4NBF_4 1M dans l'acétonitrile) et stockées pendant un mois et demi dans ce milieu, sans aucun traitement électrochimique. Ensuite, elles ont été lavées dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus. Les isothermes d'adsorption d'azote ont été réalisées sur les électrodes neuves et vieilles afin de pouvoir comparer les données obtenues. Les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire à 140°C pendant 15h.

Matière active	Electrode neuve (composition)	Electrodes vieilles	Tension et temps de floating :
Maxsorb	Carbone (87%), SBR (4%), CMC (4%), noir de carbone (5%)	Elément D (spiralé, 350F)	2,8V pendant 4000h
OPTI		Elément GF (spiralé, 3500F)	2,8V pendant 7000h
PICA		Coffee bag	2,5V pendant 10000h

Tableau III-1 : Nature et provenance des électrodes étudiées par adsorption gazeuse, XPS et

RMN

1-2 Méthode de préparation des échantillons pour les analyses XPS et RMN

Les analyses des carbones activés présentées dans la partie précédente de ce manuscrit ont démontré que ces matériaux contiennent de l'eau adsorbée, et qu'un dégazage à température relativement élevée est nécessaire pour l'éliminer. C'est pourquoi tous les échantillons ont été introduits dans des tubes en verre pyrex puis dégazés à 140°C pendant au moins 15h sous vide secondaire. Il faut rappeler qu'il est impossible d'utiliser une température plus élevée en raison de la dégradation de la CMC au delà de 140°C. Après dégazage, les tubes sont scellés sous vide. Nos analyses par XPS et RMN portent sur les constituants des électrodes neuves (SBR, CMC et noir de carbone), le sel de l'électrolyte, les matériaux composites formant les électrodes neuves, les électrodes vieilles nous.

Pour l'XPS, les échantillons sont introduits par l'intermédiaire d'un sac à gants placé en contact de la chambre d'introduction de l'appareil. Le sac à gants est préalablement balayé par un courant d'argon en vue de réduire considérablement les teneurs en oxygène et en eau de l'atmosphère de transfert des échantillons. Les tubes contenant les échantillons sont alors

ouverts et ces derniers sont disposés sur une platine support qui est ensuite introduite dans le sas de transfert de l'appareil d'XPS. Une fois le sas fermé, la pression est abaissée à une valeur de l'ordre de 10^{-9} mbar. Pour les analyses par RMN de la CMC et du SBR, les rotors sont remplis à l'air libre. Dans les autres cas, les tubes contenant les échantillons dégazés sont transférés dans une boîte à gants pour remplir les rotors.

2. Analyse des électrodes par adsorption d'azote à 77K

Le but de ces analyses est de déterminer si la porosité des matériaux est modifiée au cours du fonctionnement du condensateur. Dans un premier temps, les analyses ont été réalisées sur les électrodes neuves puis sur les électrodes usagées. L'ensemble des électrodes a été traité selon le protocole décrit précédemment.

Les analyses montrent clairement qu'il y a une diminution importante de la porosité (surface spécifique plus faible) suite au fonctionnement du supercondensateur (tableau III-2 et figures III-2 et III-3), quel que soit le carbone mise en jeu dans l'électrode. La forme des isothermes est inchangée, mais le volume microporeux est plus faible. Il apparaît donc clairement que la porosité est bloquée au cours du vieillissement du supercondensateur. La diminution de porosité est plus forte pour l'électrode positive que pour l'électrode négative. Dans la partie bibliographique, nous avons montré qu'en présence d'eau dans l'électrolyte, la diminution de la fenêtre de potentiel est plus importante du côté de l'électrode positive que de l'électrode négative (figure I-24 et I-25). Des produits de décomposition se forment donc en plus grande quantité à l'électrode positive, bloquant plus fortement la porosité.

	Surface BET azote (m ² /g) Maxsorb	Surface BET azote (m ² /g) OPTI
Poudre	2500	1600
Electrode neuve	2350	1400
Electrode négative	1650	1130
Electrode positive	1280	980

Tableau III-2 : Surfaces spécifiques BET des différentes électrodes neuves et vieilles préparées à partir de Maxsorb et d'OPTI

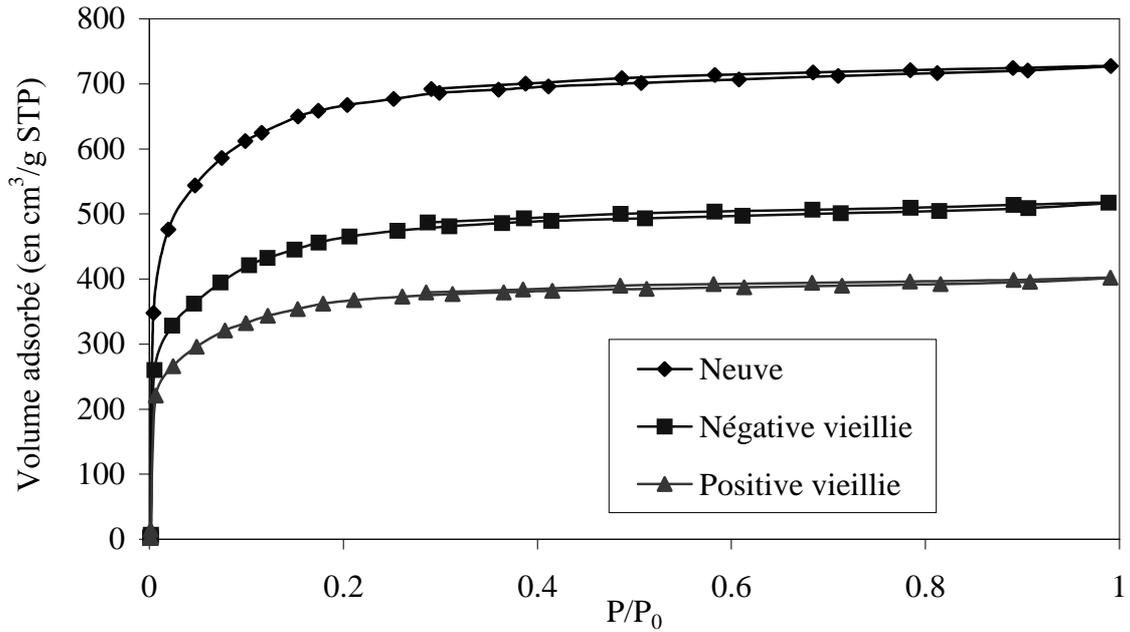


Figure III-2 : Isothermes d'adsorption d'azote des électrodes neuves et vieilles à base de Maxsorb

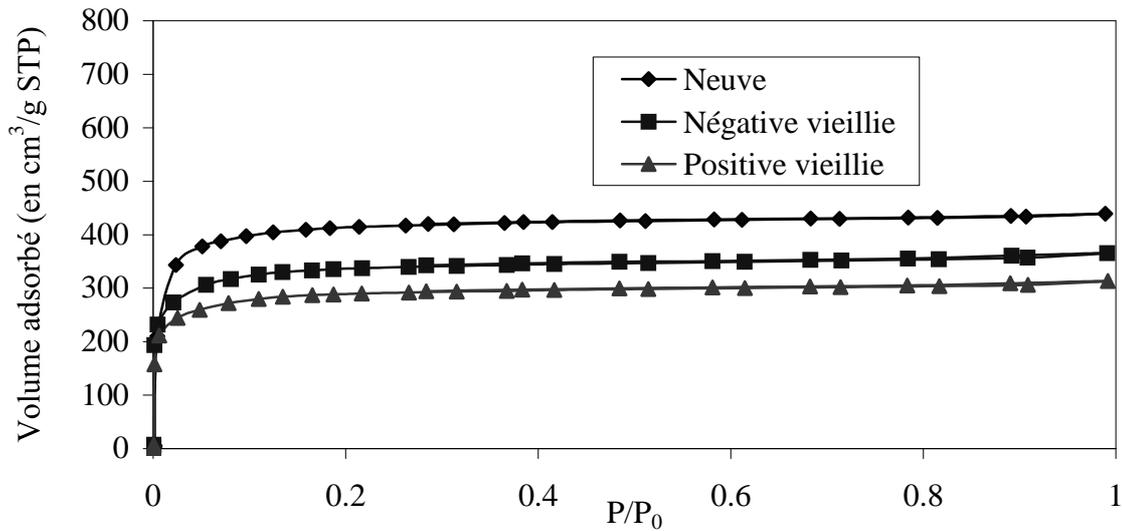


Figure III-3 : Isothermes d'adsorption d'azote des électrodes neuves et vieilles à base d'OPTI

En outre, la diminution de porosité est beaucoup plus importante dans le cas du Maxsorb que de l'OPTI. Comme le Maxsorb a une fonctionnalité de surface (groupes oxygénés+électrons localisés) plus riche que l'OPTI, on peut donc supposer que des produits de décomposition, obtenus par la dégradation de l'électrolyte sur la fonctionnalité, bloquent la porosité et gênent la formation de la double couche. Ceci a pour conséquence directe la

diminution de la capacitance. L'étude réalisée par XPS et par RMN permettra de vérifier ces hypothèses de décomposition de l'électrolyte au sein de la porosité.

3. Analyse des matériaux par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le principe de l'XPS ainsi que les méthodes de déconvolutions de spectres sont exposés en annexe I.

3-1 Analyses XPS de la CMC, du SBR et du noir de carbone

Les résultats des analyses XPS de la CMC, du SBR et du noir de carbone sont donnés dans les tableaux III-3, III-4 et III-5.

Les valeurs de pourcentage atomique de la CMC, respectivement 60,3% pour le carbone, 33,6% pour l'oxygène et 6,1% pour le sodium, diffèrent sensiblement de celles obtenues par analyse élémentaire (respectivement 50%, 43,75% et 6,25% pour le carbone, l'oxygène et le sodium). Cette différence doit être attribuée à une quantité d'eau adsorbée plus faible dans le cas de l'analyse XPS.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Na 1s	1070,9	6,1	Na ⁺ dans COO ⁻
O 1s	535,4	4,1	Eau adsorbée
O 1s	532,6	15,6	O-C
O 1s	530,9	13,9	O=C
C 1s	289,3	2,9	COO ⁻
C 1s	288,0	7,3	C=O
C 1s	286,3	18,0	C-O
C 1s	284,6	32,1	C-C et C-H

Tableau III-3 : Analyses XPS de la CMC et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

L'analyse XPS du noir de carbone montre exclusivement le pic C1s du carbone (tableau III-4). Aucune trace d'oxygène n'a été détectée. Le pic de plasmon, très important, confirme que ce matériau est très conducteur.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
C 1s	291,2	17,7	Plasmon
C1s	284,6	82,3	C-C et C-H

Tableau III-4 : Analyses XPS du noir de carbone

Les données obtenues par XPS pour le SBR montrent la présence d'oxygène, de sodium et de soufre dans le produit. Le SBR est en effet un produit industriel peu onéreux qui présente souvent des impuretés comme l'oxyde et le sulfate de sodium. La détection de liaisons C-O et C=O par XPS indique une légère oxydation de ce produit (tableau III-5).

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Na 1s	1071,7	0,7	Na ₂ SO ₄
O 1s	532,6	2,7	Eau adsorbée et SO ₄ ²⁻
O 1s	531,5	3,0	O=C et O-C
O 1s	529,2	0,3	Na ₂ SO ₄
C 1s	287,4	1,3	C-O et C=O
C 1s	284,6	91,5	C-C et C-H
S 2p	169,1	0,5	SO ₄ ²⁻

Tableau III-5 : Analyses XPS du SBR et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

3-2 Analyses des carbones activés et des électrodes neuves

3-2-1 Analyses du Maxsorb et de l'électrode neuve à base de Maxsorb

Les analyses XPS du carbone Maxsorb montrent qu'il ne contient que de l'oxygène et du carbone (tableau III-6). Le rapport C/O=24 est un peu différent de celui déterminé par l'analyse élémentaire (C/O=16). La contribution C1s à 289eV confirme la présence de fonctions carboxyliques en surface du Maxsorb.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
O1s	536,2	0,3	Eau absorbée
O1s	533,5	2,0	O-C=O
O1s	531,4	1,7	OH et O-C
C1s	290,7	7,8	Plasmon
C1s	289,0	1,8	O-C=O
C1s	287,7	1,7	C=O
C1s	286,1	2,7	C-O
C1s	284,6	82,0	C-C et C-H

Tableau III-6 : Analyses XPS du Maxsorb et attributions des énergies mesurées aux différentes fonctions

Les résultats XPS sur l'électrode fabriquée à partir du Maxsorb comme matière active montrent qu'elle contient des taux très importants d'oxygène et de sodium (17,7% et 1,1% respectivement) compte tenu de la faible quantité de CMC incorporée dans l'électrode (4% en masse) (tableau III-7). Un calcul basé sur les proportions des différents composants montre que les taux respectifs pour l'oxygène et le sodium devraient être de 5,1% et 0,25%. L'importance des taux mesurés est liée directement à la profondeur d'analyse de la technique XPS, laquelle est généralement inférieure à 5nm. En effet, comme les grains de carbone sont enrobés de CMC et de SBR, l'XPS analyse préférentiellement le liant et le plastifiant, et la contribution du carbone activé s'en trouve donc minimisée.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Na 1s	1072,1	1,1	Na ⁺ dans COO ⁻
O 1s	533,5	15,0	O-C=O et O-C
O 1s	531,8	2,7	OH et O-C
C 1s	291,6	2,0	Plasmon
C 1s	289,7	2,5	O-C=O (CMC)
C 1s	288,5	4,1	O-C=O (Maxsorb)
C 1s	287,8	3,1	C=O
C 1s	286,9	4,7	C-O
C 1s	285,2	18,0	C-C et C-H (CMC)
C 1s	284,6	36,7	C-C et C-H (Maxsorb)

Tableau III-7 : Analyses XPS de l'électrode neuve fabriquée avec du Maxsorb et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

Cependant, comme un pic de plasmon est observable, cela signifie que le matériau analysé est conducteur et que l'on détecte également la contribution du carbone activé. La présence de deux pics distincts (C-C et C-H) à 284,6 et 285,2eV et de deux autres pics (O-C=O) à 288,5 et 289,7eV est une autre preuve de la mise en évidence des deux composants Maxsorb et CMC.

3-2-2 Analyses de l'OPTI et de l'électrode neuve contenant l'OPTI

Précédemment, nous avons montré que le carbone OPTI est assez pauvre en fonctions oxygénées de surface, lesquelles sont principalement phénoliques ou basiques. Les résultats obtenus par XPS (tableau III-7) montrent que le taux d'oxygène obtenu (C/O=17,5) est plus

élevé que celui déterminé par analyse élémentaire (C/O=65). On peut donc supposer que la teneur en oxygène n'est pas uniforme et que ce dernier est plus présent en surface.

Comme dans le cas du Maxsorb, les analyses XPS effectuées sur l'électrode contenant l'OPTI comme matière active (tableau III-9) montrent des quantités d'oxygène et de sodium supérieures à celles qui sont attendues. A nouveau, ceci peut s'expliquer par le fait que la CMC enrobe les grains de carbone. Cependant, la contribution du pic de plasmon est plus faible que dans le cas de l'électrode neuve contenant du Maxsorb et le taux de sodium est plus important dans le cas de l'électrode neuve à base d'OPTI. Ces deux faits prouvent que la couche de CMC enrobant les grains est plus épaisse dans le cas de l'OPTI. Malgré tout, comme il y a toujours une faible contribution du plasmon, on en déduit que le carbone activé n'est pas complètement « écranté ».

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
O 1s	536,0	0,2	Eau adsorbée
O 1s	533,5	3,1	O-C=O et O=C
O 1s	531,4	2,1	OH et O-C
C 1s	290,8	7,8	Plasmon
C 1s	289,0	2,7	O-C=O
C 1s	287,7	1,7	C=O
C 1s	286,0	3,3	C-O
C 1s	284,6	79,2	C-C et C-H

Tableau III-8 : Analyses XPS de l'OPTI et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Na 1s	1072,0	1,6	Na ⁺ dans COO ⁻
O 1s	533,3	18,0	O-C=O et O-C
O 1s	531,6	4,0	OH et O-C
C 1s	291,3	0,9	Plasmon
C 1s	289,4	1,5	O-C=O
C 1s	288,4	5,9	O-C=O
C 1s	287,3	4,2	C=O
C 1s	286,6	13,6	C-O
C 1s	285,3	11,9	C-C et C-H
C 1s	284,6	38,5	C-C et C-H

Tableau III-9 : Analyses XPS de l'électrode neuve fabriquée avec de l'OPTI et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

3-2-3 Analyses du PICA et de l'électrode neuve à base de PICA

Les analyses XPS du carbone PICA ont montré, contre toute attente, qu'il ne contient que de l'oxygène et du carbone (tableau III-10). Les nombreuses impuretés révélées par les analyses élémentaires n'ont pas été détectées ce qui laisse supposer que ces espèces sont présentes au sein des grains et non en surface. En revanche, le taux d'oxygène correspond au taux obtenu par analyse élémentaire. Comparativement aux deux autres carbones (Maxsorb et OPTI), le PICA contient moins d'oxygène en surface. Ceci tend à confirmer que ce carbone a été traité thermiquement après l'activation pour augmenter sa conductivité électrique. En effet, un traitement à 900°C ou 1000°C aurait pour effet d'éliminer une proportion notable des fonctions oxygénées de surface.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
O 1s	536,1	0,1	Eau adsorbée
O 1s	533,4	1,4	O-C=O et O-C
O 1s	531,4	0,6	OH et O-C
C 1s	290,6	6,5	Plasmon
C 1s	289,4	1,6	O-C=O
C 1s	287,5	1,3	C=O
C 1s	286,1	2,6	C-O
C 1s	284,6	86,0	C-C et C-H

Tableau III-10 : Analyses XPS du PICA et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

L'analyse de l'électrode neuve à base de PICA montre, comme pour le Maxsorb et pour l'OPTI, des taux d'oxygène et de sodium plus importants que dans le carbone activé seul (tableau III-11). Les remarques effectuées précédemment restent donc vraies dans ce cas.

Les résultats obtenus avec les électrodes neuves illustrent bien les limites dans les interprétations des données qui seront obtenues par la suite avec les électrodes vieilles. Il faudra toujours garder à l'esprit qu'il s'agit d'un matériau composite et analyser les changements de composition en prenant les électrodes neuves comme référence.

Elément	Energie (eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Na 1s	1072,2	1,1	Na ⁺ dans COO ⁻
O 1s	533,5	14,4	O-C=O et O=C
O 1s	532,0	2,9	OH et O=C
C 1s	291,6	2,0	Plasmon
C 1s	289,2	1,6	O-C=O
C 1s	288,2	3,1	O-C=O
C 1s	287,1	9,0	C=O
C 1s	286,4	82	C-O
C 1s	285,3	21,2	C-C et C-H
C 1s	284,6	36,5	C-C et C-H

Tableau III-11 : analyses XPS de l'électrode neuve fabriquée avec le PICA et attribution des énergies mesurées à différentes fonctions

3-3 Analyses des électrodes vieilles par XPS

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les modifications éventuelles de la fonctionnalité de surface des électrodes. Pour effectuer cette étude, nous avons cherché à nous affranchir des effets de l'air ambiant (contenant de l'eau et de l'oxygène) pouvant modifier la surface à observer par XPS lorsque le condensateur est démonté après une certaine durée de « floating ». En outre, le lavage a pour but d'éliminer les espèces physisorbées entrant en jeu dans la formation de la double couche. Ainsi, on peut estimer que les espèces détectées sont uniquement chimisorbées, c'est-à-dire « accrochées » irréversiblement sur la surface lors du « floating ».

Afin de ne pas alourdir la présentation et de permettre une visualisation plus rapide des résultats, nous avons préféré résumer l'ensemble des données obtenues par XPS dans des graphiques synoptiques.

3-3-1 Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base de Maxsorb

La figure III-4 regroupe les valeurs de composition élémentaire de la poudre de Maxsorb, de l'électrode neuve, de l'électrode neuve lavée, de l'électrode positive et de l'électrode négative vieilles. L'électrode neuve lavée et séchée présente un taux d'oxygène comparable à celui obtenu avec l'électrode neuve non immergée dans l'électrolyte. Le lavage a permis d'éliminer la majeure partie du sodium. Comme nous l'avons vu précédemment, le sodium est lié aux fonctions carboxylates de la CMC. Ces formes carboxylates de la CMC

sont probablement solubles dans l'acétonitrile et ainsi éliminées des électrodes au cours du lavage prolongé. On note d'ailleurs que le taux d'oxygène est également un peu plus faible pour l'électrode neuve, lavée et séchée, ce qui est cohérent avec l'élimination de formes carboxylates de la surface des matériaux d'électrode.

La composition élémentaire des électrodes vieilles est différente de celle des électrodes neuves et elle diffère également selon la polarité. On ne détecte pas de bore à l'une ou à l'autre des électrodes. En revanche, il y a du fluor en quantité plus importante à l'électrode négative qu'à l'électrode positive. Avec un taux de 2,2% de fluor, on s'attendrait, dans le cas de l'ion BF_4^- , à au moins 0,5% de bore, valeur aisément détectable par XPS. Alors que le fluor est présent, cette absence du bore démontre clairement que l'ion BF_4^- a été dégradé. De plus, il apparaît comme « illogique » que la quantité de fluor soit plus forte à l'électrode négative qu'à l'électrode positive. Effectivement, on s'attendrait plutôt à ce que l'ion BF_4^- migre de façon plus importante vers l'électrode positive.

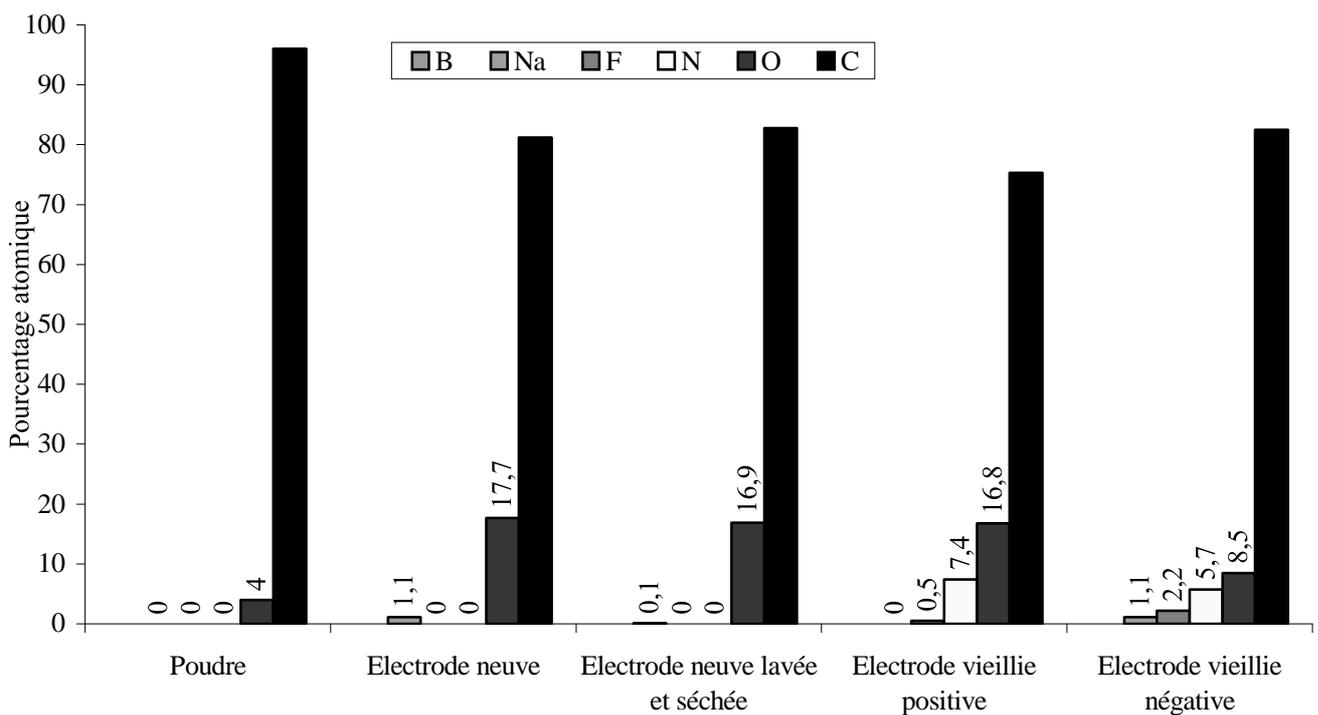


Figure III-4 : Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base de Maxsorb (l'ordre des éléments désigné dans l'encart supérieur correspond à celui indiqué pour l'ensemble des histogrammes)

Il est important de souligner que les espèces supplémentaires observées sont nécessairement chimisorbées, ce qui signifie que l'interaction entre le fluor et la surface de l'électrode est suffisamment forte pour avoir résisté au lavage. De même, la présence d'azote

aux deux électrodes, avec un taux plus important à l'électrode positive qu'à l'électrode négative confirme la dégradation de l'électrolyte. Cependant, il est impossible de déterminer si l'azote détecté est attribuable à la dégradation de l'ion Et_4N^+ ou de l'acétonitrile. Le fait que la quantité d'azote soit plus importante à l'électrode positive va à nouveau dans le sens inverse de la logique simpliste de la migration préférentielle de l'ion Et_4N^+ vers l'électrode négative.

Afin de savoir si ces changements de composition étaient uniquement superficiels, nous avons cherché à observer l'évolution des concentrations des différentes espèces dans la profondeur des électrodes positives et négatives. Les matériaux d'électrodes étant pulvérulents, nous n'avons pas voulu utiliser l'ablation par faisceau d'argon. C'est pourquoi, nous avons préféré utiliser une méthode mécanique consistant à arracher des couches successives de matière active à l'aide d'un ruban adhésif de propriétés connues. Les figures III-5 et III-6 résument les résultats obtenus à trois profondeurs différentes pour les électrodes positives et négatives. Nous remarquons qu'il existe un gradient de concentration des différentes espèces. A l'électrode négative, il y a plus de sodium en surface qu'à l'intérieur de l'électrode. Le fluor et l'azote issus de la décomposition de l'électrolyte disparaissent progressivement dans l'épaisseur de la couche active. Seul le bore apparaît un peu plus présent en profondeur mais en quantité tellement faible que cela n'est pas significatif. Tout semble donc indiquer que la dégradation de l'électrolyte qui se produit à l'électrode négative est plutôt un phénomène surfacique. Enfin, on note aussi que le taux d'oxygène est plus faible en surface qu'en profondeur de l'électrode, où il atteint une valeur comparable à celle de l'électrode neuve. Il semble donc qu'en surface il y ait dégradation ou dissolution partielle de la CMC. A l'électrode positive, l'évolution du taux d'oxygène en fonction de la profondeur est assez comparable à celle que l'on observe à l'électrode négative. Cette analogie de comportement indépendamment de la polarité s'explique plus logiquement par la dissolution partielle de la CMC dans l'électrolyte en cours de fonctionnement. Le taux de fluor ne varie pas de façon sensible suivant la profondeur. Enfin, le taux d'azote diminue avec la profondeur d'analyse. On peut donc supposer que, comme pour le fluor, la dégradation de l'électrolyte (Et_4N^+ et/ou acétonitrile) se fait essentiellement en surface.

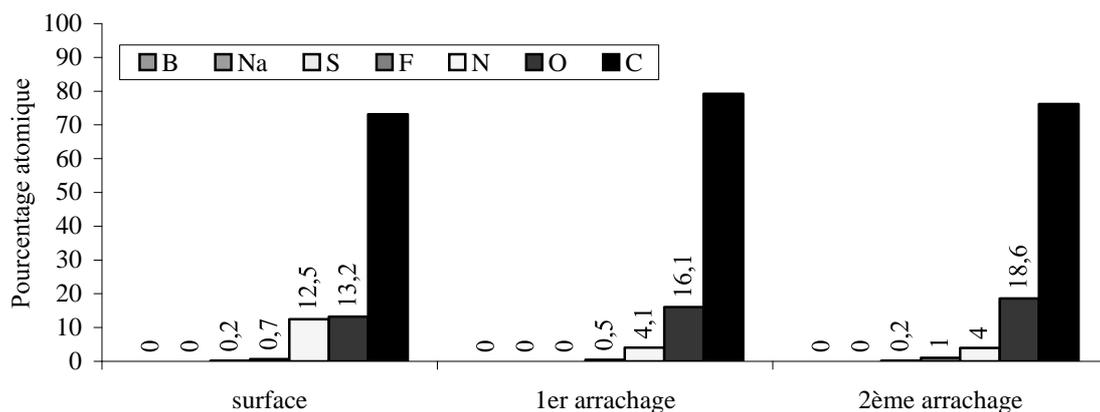


Figure III-5 : Analyses XPS à différentes profondeurs de l'électrode positive vieillie à base de Maxsorb

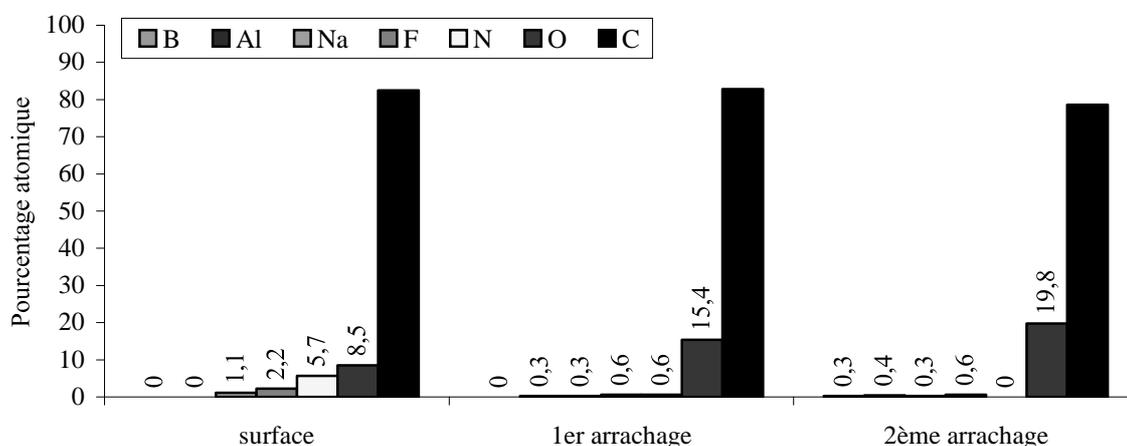


Figure III-6 : Analyses XPS à différentes profondeurs de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb

En résumé, il apparaît évident que l'électrolyte se dégrade à la surface des électrodes de supercondensateur contenant du Maxsorb. Les différences importantes entre l'électrode positive et négative sont en faveur d'une décomposition par des réactions de type redox.

3-3-2 Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base d'OPTI

Le même type d'analyse a été réalisé sur les électrodes vieillies positive et négative contenant de l'OPTI et comparé aux valeurs obtenues avec la poudre et une électrode neuve (figure III-7). Les remarques faites pour l'ensemble de l'étude XPS effectuée sur le Maxsorb semblent rester valables dans le cas de l'OPTI. On observe une quantité plus importante de fluor à l'électrode négative qu'à l'électrode positive, et la quantité d'azote est plus importante à l'électrode positive qu'à l'électrode négative. De même, le sodium disparaît de l'électrode

positive, du moins en surface et reste à un taux élevé à l'électrode négative. Ces données permettent également de conclure que l'électrolyte se décompose à la surface de l'électrode et que cette décomposition est le fruit de réactions redox puisque les états chimiques des deux électrodes sont très différents.

On observe néanmoins une différence notable entre l'électrode neuve non lavée et l'électrode lavée et séchée. Du fluor semble être chimisorbé sur l'électrode sans que le bore soit détecté, ce qui signifierait que l'électrolyte se décomposerait même sans application d'une polarisation dans le cas de l'OPTI. Cependant, comme les autres éléments (B ou N) sont absents, une pollution n'est pas exclue.

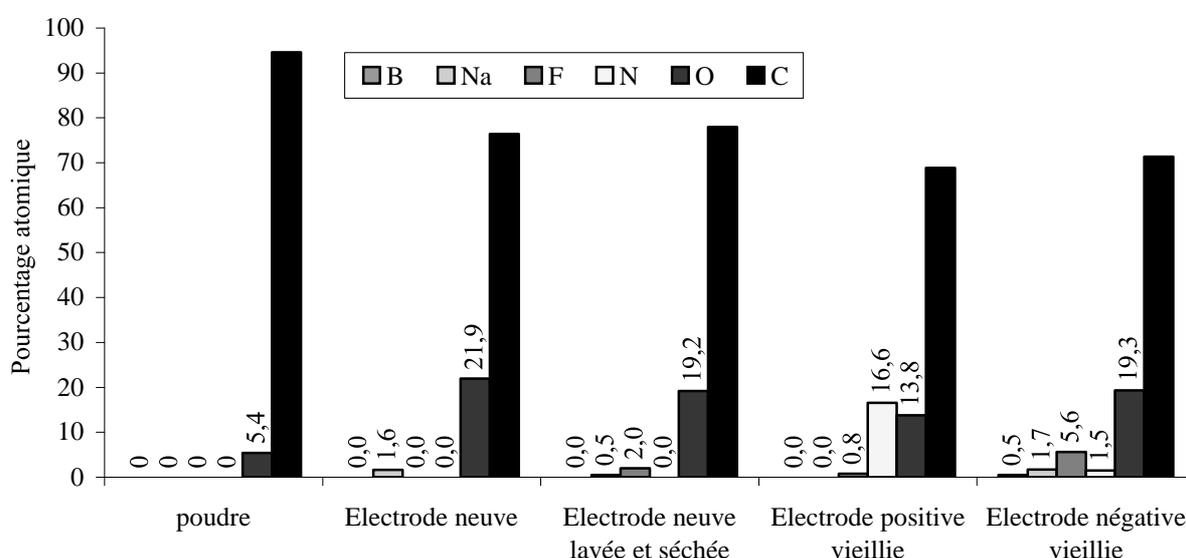


Figure III-7 : Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base d'OPTI

On remarque qu'il y a plus d'azote en surface de l'électrode positive et plus de fluor en surface de l'électrode négative que dans le cas du Maxsorb. Sachant que le temps de floating à 2,8V est seulement de 4000h avec le Maxsorb et de 7000h avec l'OPTI, cela démontre bien que des réactions redox produisent plus de décomposition de l'électrolyte lorsque le temps de polarisation augmente. Ceci va bien dans le sens d'une diminution de la capacitance et d'une augmentation de la résistance au cours du temps de floating, même si, *a priori*, les deux paramètres se sont pas liés directement.

Les analyses menées dans l'épaisseur des électrodes (figure III-8) ont permis à nouveau de montrer qu'il y a un gradient de concentration des espèces dans les électrodes. Comme dans le cas du Maxsorb, le sodium semble migrer de l'électrode positive vers

l'électrode négative, ce qui permet d'expliquer que la quantité de sodium est plus importante en surface de l'électrode qu'en profondeur.

En résumé, les analyses XPS réalisées sur les électrodes à base d'OPTI indiquent la présence de produits de décomposition de l'électrolyte en surface. Comme ces espèces ne sont pas éliminées par un lavage intensif, on peut donc conclure qu'elles sont chimisorbées et qu'elles n'entrent pas en jeu dans la formation de la double couche électrochimique.

Des réactions redox sont à l'origine de la formation de ces espèces et du vieillissement différent observé pour les électrodes positives et négatives. La migration du sodium de l'électrode positive vers la négative pourrait expliquer la diminution de l'autodécharge au cours du vieillissement, par fixation du sodium en surface ou dans la porosité.

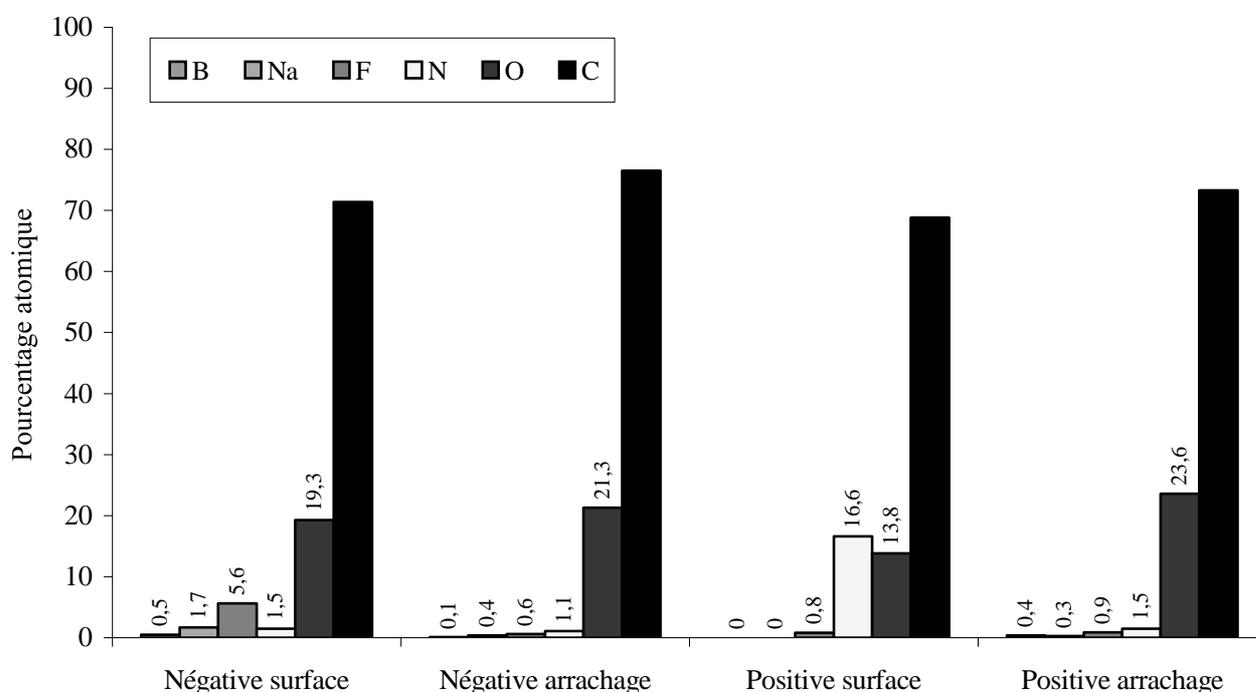


Figure III-8 : Analyses XPS à différentes profondeurs des électrodes positive et négative vieilles à base d'OPTI

3-3-3 Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base du PICA

Les analyses XPS effectuées dans le cas du PICA montrent les mêmes tendances qu'avec les deux carbones précédents (figure III-9). Comme ce carbone est obtenu par réaction de l'acide phosphorique avec le bois, on trouve de nombreuses impuretés qui proviennent soit du précurseur, soit de l'agent d'activation. Comme précédemment, on observe une diminution de la quantité de sodium lors du lavage de l'électrode neuve. Une faible quantité de fluor et d'azote se fixe sur le PICA sans appliquer de polarisation.

La quantité d'azote est plus importante à l'électrode positive qu'à l'électrode négative et c'est le contraire dans le cas du fluor. Le bore n'est pas détectable. Quel que soit le carbone entrant dans la fabrication des électrodes, les produits de décomposition aux deux électrodes semblent donc très voisins. Cela est donc en faveur de réactions redox faisant intervenir préférentiellement la polarité de l'électrode plutôt que la nature du carbone qui la constitue. Après vieillissement, les impuretés du PICA qui n'étaient pas détectables sur l'électrode neuve apparaissent en quantités différentes aux électrodes positive et négative, notamment le calcium et le phosphore.

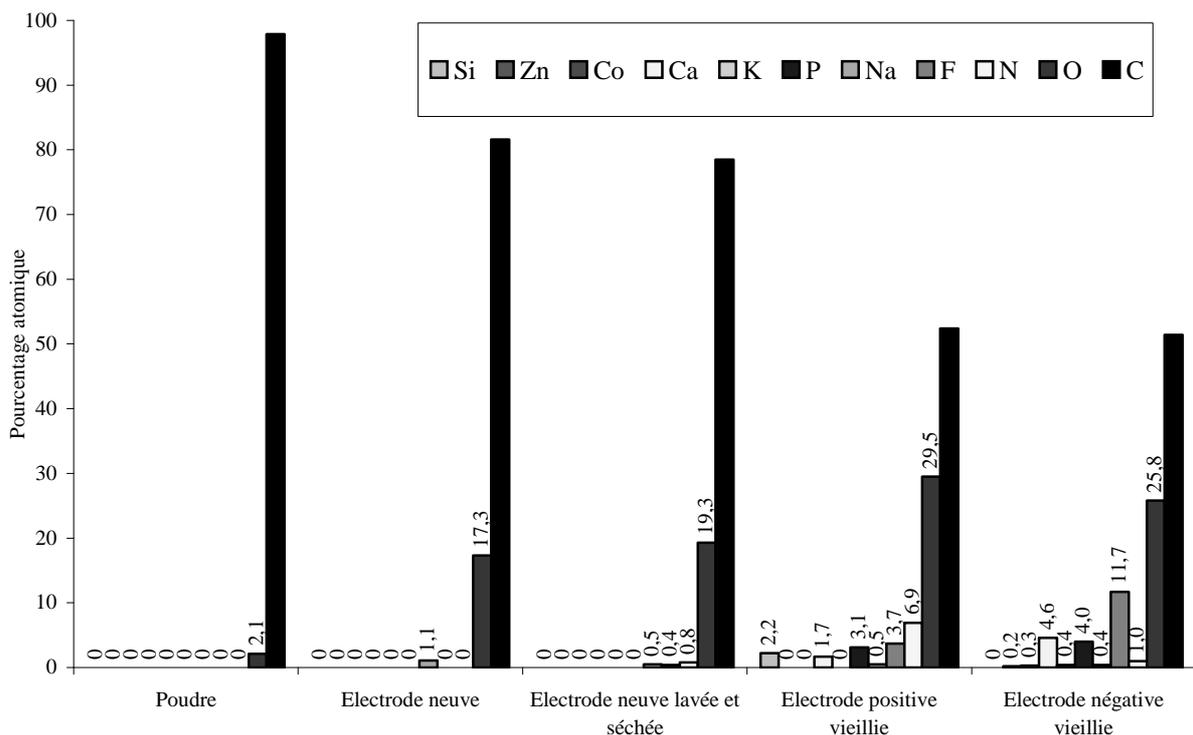


Figure III-9 : Evolution de la composition élémentaire d'électrodes à base du PICA

Le phosphore provient du mode d'activation utilisé pour fabriquer ce carbone (acide phosphorique). Le calcium et le silicium sont des éléments courants dans les végétaux. L'apparition de ces espèces en surface après vieillissement provient d'une migration forcée des ions (Ca^{2+} , PO_4^{3-} ...) sous l'effet de la polarisation. L'électrode négative contient également d'autres métaux (zinc, cobalt, calcium et potassium) qui ont migré. Comme ces ions sont toujours présents à la suite du lavage, ils semblent donc fixés de façon irréversible dans le matériau. La migration des ions pourrait être une explication à l'autodécharge importante de ce carbone à l'état initial. Comme on note par ailleurs que l'autodécharge diminue avec le temps de floating, cela confirme bien une fixation irréversible. On remarque également qu'avec le PICA, les quantités de fluor dans les deux électrodes sont beaucoup plus

importantes qu'avec le Maxsorb ou l'OPTI. Ces valeurs importantes sont à rapprocher de la présence de certains métaux, notamment du calcium et du fait que le temps de fonctionnement du supercondensateur démonté pour effectuer les analyses est beaucoup plus long (10000h). On peut donc imaginer que le fluor est piégé sous forme de CaF_2 dont la solubilité est négligeable dans le milieu électrolytique considéré.

Les analyses XPS menées dans l'épaisseur des électrodes positives et négatives ont permis de mettre en évidence des gradients de concentration des espèces (figure III-10). A l'électrode négative, la quantité de métaux décroît dans la profondeur de l'électrode. Il en est de même pour le fluor, ce qui tend à prouver qu'une partie au moins du fluor est impliquée dans des espèces ioniques avec des métaux. En ce qui concerne l'électrode positive, on observe pour l'ensemble des espèces une concentration plus faible en profondeur qu'en surface. Cela va donc bien dans le sens d'une migration des ions positifs dans le sens collecteur-surface de l'électrode. Comme la concentration en phosphore est également plus importante en surface qu'en profondeur, cela tendrait à indiquer qu'une proportion notable du phosphore se trouve sous forme d'ions phosphates PO_4^{3-} qui accompagnent les ions Ca^{2+} ou autres lors de leur migration.

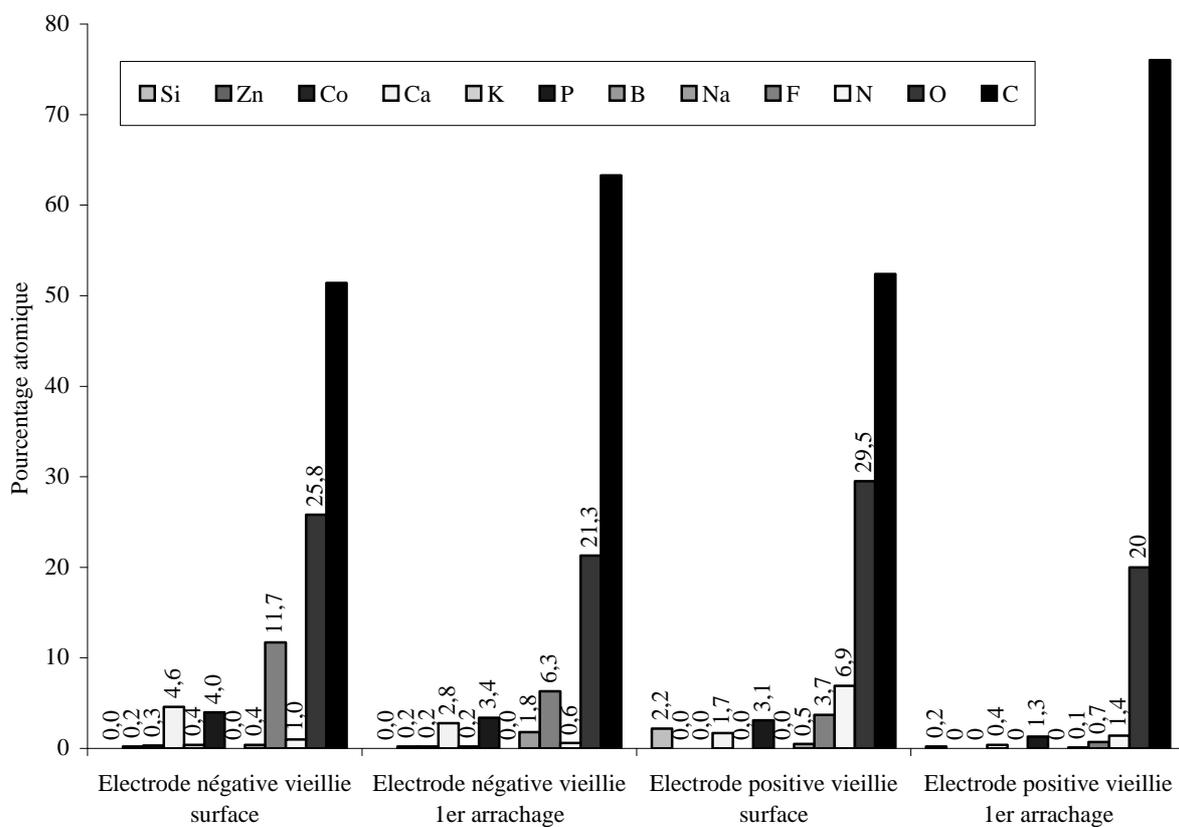


Figure III-10 : Analyses XPS à différentes profondeurs des électrodes positive et négative vieilles à base du PICA

3-3-4 Conclusions des analyses XPS réalisées sur les électrodes extraites de condensateurs électrochimiques vieillies

La méthode d'élimination de l'électrolyte en excès permet *a priori* de ne conserver que des espèces chimisorbées ou insolubles piégées dans les pores. L'étude XPS a permis de montrer que l'électrolyte se dégrade à la surface des électrodes. Des quantités importantes de fluor et d'azote sont détectées en surface des électrodes vieillies. L'absence de bore constitue une preuve flagrante de la dégradation de l'électrolyte (du moins de l'ion BF_4^-). De plus, nous avons vu que les profils de concentrations sont différents aux électrodes positive et négative. Il y a toujours plus de fluor à l'électrode négative et c'est le contraire pour l'azote. Ces faits montrent que l'ion BF_4^- se décompose plus à l'électrode négative qu'à l'électrode positive et l'ion Et_4N^+ et/ou l'acétonitrile subit le phénomène inverse de décomposition à l'électrode positive. Comme il y a des réactions redox, le modèle idéal de double couche électrochimique ne s'applique donc pas avec les carbones activés en présence d'un électrolyte organique.

La nature différente des éléments détectés en fonction des électrodes permet de montrer que des réactions redox sont au cœur de la décomposition de l'électrolyte. La surface active du carbone peut être réduite par les produits de décomposition de l'électrolyte qui obstruent partiellement les pores. Cela produit un double effet : diminution de la capacitance et augmentation de la résistance (ESR). Il ne fait plus aucun doute maintenant que c'est la décomposition de l'électrolyte par des réactions redox qui est à l'origine des symptômes illustrés par les figures II-7, II-8, II-9 et II-11 dans ce manuscrit.

Nous avons également remarqué que le sodium de la CMC migre de l'électrode positive vers l'électrode négative. Ce phénomène de migration est évidemment général pour les cations métalliques (preuve sur le PICA) voire même pour les anions, du moins dans le cas du PICA. Comme les mesures d'XPS sont effectuées à la suite d'un lavage poussé, les espèces observées sont nécessairement chimisorbées ou précipitées. Les ions métalliques sont donc fixés de façon irréversible sur l'électrode. Cette fixation irréversible pourrait expliquer, au moins de façon partielle, la réduction de l'autodécharge des supercondensateurs après un certain temps de floating.

L'étude comparative des propriétés physico-chimiques des carbones et des propriétés électrochimiques des supercondensateurs permet d'affirmer que le carbone activé est en grande partie responsable du vieillissement. La capacitance de supercondensateurs à base de Maxsorb diminue de façon notable, alors qu'au contraire, avec le PICA et l'OPTI, on note un vieillissement modéré. Au vu des résultats des analyses de surface par XPS, on peut donc

fortement suspecter que c'est la fonctionnalité de surface du Maxsorb, notamment les groupes carboxyliques, qui est responsable de la dégradation des performances électrochimiques.

Nous avons vu qu'il existait un gradient de concentration des différentes espèces formées. Il est cependant impossible de préciser dans quelle mesure l'ensemble de la masse active est affectée par les produits de décomposition de l'électrolyte. Pour cette raison, il nous est apparu judicieux de faire appel à la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour mieux apprécier le degré de développement des réactions de décomposition en volume.

Notons que l'ensemble des observations et des interprétations qui en découlent vaut pour le milieu électrolytique considéré. En particulier, il faudrait se garder d'en déduire que les mêmes phénomènes se produisent en milieu aqueux.

4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) des matériaux extraits de condensateurs vieillis

L'objectif de l'étude par RMN des électrodes vieilles est de confirmer la décomposition de l'électrolyte et de déterminer les proportions relatives des éléments présents dans le volume des électrodes pour les deux carbones activés étudiés. Le principe de la RMN est détaillé de façon succincte en annexe II.

Nous avons choisi les éléments analysés en fonction de la sensibilité de la technique et de leur abondance naturelle. Ainsi, seuls le sodium, le bore et le fluor ont pu être étudiés, ce qui constitue un inconvénient majeur dans notre cas puisque la contribution éventuelle de la partie Et_4N^+ de l'électrolyte ne pourra pas être mise en évidence. Compte tenu de la difficulté de réalisation des expériences et de la faible sensibilité de l'azote ^{15}N , il n'était pas réaliste d'entreprendre une série de mesures pour ce noyau.

La RMN en phase solide pose le problème majeur de l'anisotropie des interactions, ce qui n'est pas le cas en phase liquide (milieu isotrope). La solution proposée en RMN du solide pour s'affranchir des interactions est de faire tourner l'échantillon sur lui-même à l'angle magique ($3\cos^2\theta-1=0$) de façon à moyenniser les interactions quadripolaires et ainsi d'affiner les pics. L'ensemble des expériences a été réalisé sur un appareil Bruker DX400 au Centre de Recherche sur les Matériaux à Hautes Températures (CRMHT, Orléans) en mode MAS (Magic Angle Spinning) à une vitesse de l'ordre de 13000 tours par seconde. La durée de chaque enregistrement est au minimum de 4,5h. Les rotors utilisés sont étanches et contiennent quelques dizaines de milligrammes d'échantillon. Les échantillons ont été introduits en boîte à gants de façon à s'affranchir de réactions éventuelles avec l'air.

Les déplacements chimiques ont été déterminés par rapport aux références suivantes:

- ^{23}Na : NaCl 1M dans l'eau
- ^{11}B : BF_3 1M dans l'éther diéthylique
- ^{19}F : CClF_3

4-1 Analyse de la CMC et de l'électrolyte

Compte tenu du rôle que semble jouer le sodium d'après les observations XPS présentées ci-dessus, il nous est apparu indispensable de caractériser la CMC par RMN du ^{23}Na . Sachant par ailleurs que le vieillissement est accompagné d'une dégradation de l'électrolyte, nous avons analysé ce dernier par RMN ^{19}F et ^{11}B pour constituer des références susceptibles de nous aider dans nos interprétations ultérieures.

La CMC et l'électrolyte présentent des pics étroits avec les déplacements chimiques δ_{ppm} et largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ (Hz) indiqués dans le tableau III-12. Les figures III-12 et III-13 montrent respectivement les spectres de RMN MAS ^{19}F et ^{11}B du sel de l'électrolyte.

Echantillon	RMN ^{11}B	RMN ^{19}F	RMN ^{23}Na
CMC solide	/	/	$\delta_{\text{ppm}} = 10,5\text{ppm}$ $\Delta\nu$ (Hz) : 1213Hz
Electrolyte Et_4NBF_4 1M dans l'acétonitrile	$\delta_{\text{ppm}} = -1,1\text{ppm}$, $\Delta\nu$ (Hz) : 38Hz	$\delta_{\text{ppm}} = -151,5\text{ppm}$ $\Delta\nu$ (Hz) : 112Hz	/
Et_4NBF_4 solide	$\delta_{\text{ppm}} = -1,0\text{ppm}$, $\Delta\nu$ (Hz) : 253Hz	$\delta_{\text{ppm}} = -149,4\text{ppm}$, $\Delta\nu$ (Hz) : 1637Hz	/

Tableau III-12 : Déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteur observés pour la CMC et l'électrolyte Les carbones initiaux (OPTI et Maxsorb) ne contiennent aucun des éléments F, B, Na et les électrodes neuves ne contiennent que du sodium provenant de la CMC.

Afin de nous affranchir de toute ambiguïté sur les mesures de RMN REDOR (voir annexe II) qui seront présentées par la suite, nous avons enregistré le signal « différence » (figure III-13) du sel de l'électrolyte pour valider la méthode. Ce signal correspond à la différence entre le signal initial MAS et le signal REDOR (c'est-à-dire avec élimination du couplage entre le bore et fluor). La différence non nulle signal initial S_0 – signal REDOR S indique que l'ensemble des atomes de fluor interagit fortement avec les atomes de bore et sont donc très

proches (S ou $S_{\text{REDOR}} = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$). S_f est acquis avec des impulsions π (voir détail en annexe

II) et correspond au signal de couplage entre le bore et le fluor. S_0 correspond à un signal acquis sans impulsions π (signal total MAS). Dans les conditions de l'expérience, le rapport S est maximisé, ce qui revient à obtenir une sensibilité optimale.

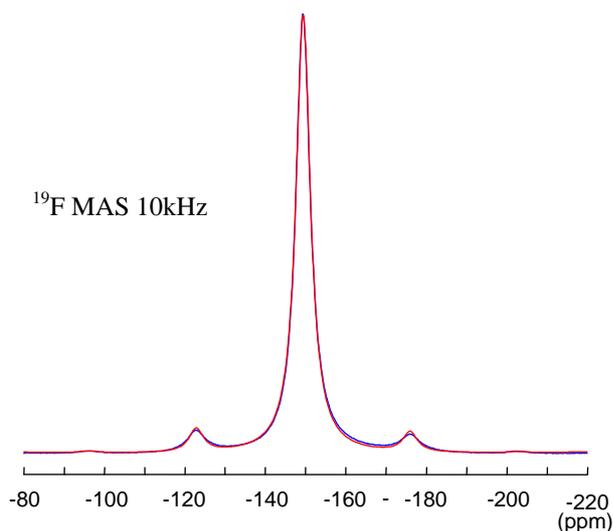


Figure III-11 : RMN MAS ^{19}F du sel de l'électrolyte

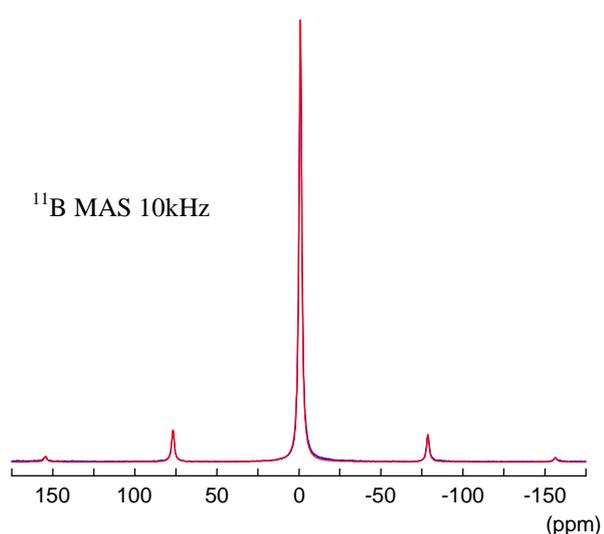


Figure III-12 : RMN MAS ^{11}B du sel de l'électrolyte

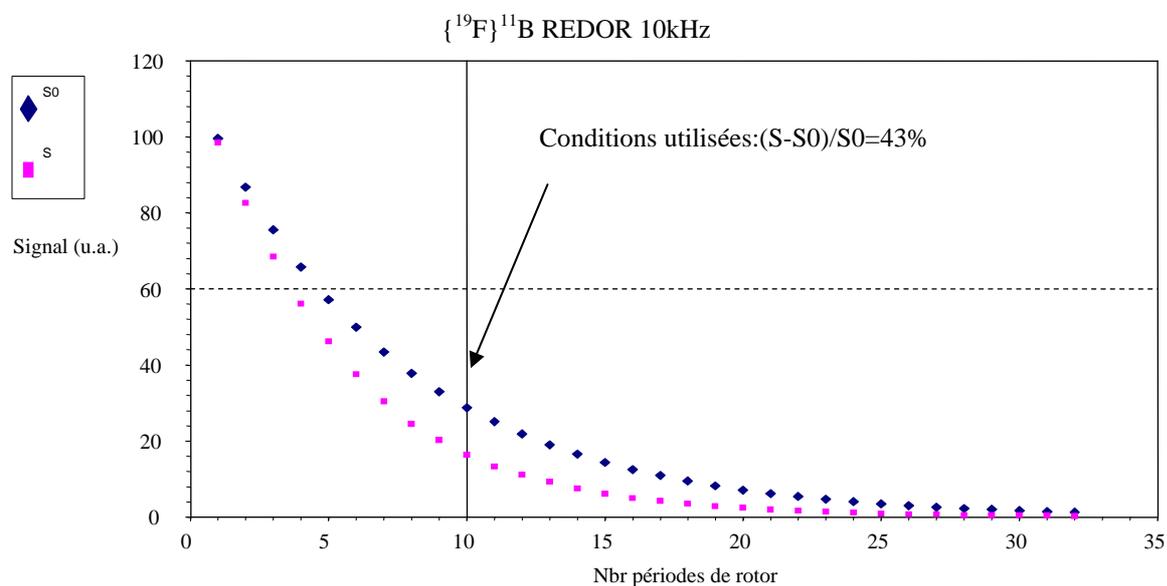


Figure III-13 : Evolution du signal MAS RMN ^{11}B et du signal RMN REDOR MAS ^{11}B en fonction du nombre de période de rotor pour le sel de l'électrolyte.

4-2 Analyse par RMN des matériaux d'électrodes extraits de condensateurs vieillis

Les mesures ont été effectuées sur les mêmes échantillons que ceux qui ont été analysés par XPS. Sachant que l'XPS a montré des résultats qui, d'une manière générale, sont relativement indépendants du type de carbone activé, nous avons choisi de limiter notre étude au cas d'électrodes préparées à partir du Maxsorb et de l'OPTI. De plus, dans le cas du PICA, les nombreuses impuretés présentes dans l'échantillon ne pourraient que compliquer l'interprétation des résultats.

4-2-1 Electrodes vieilles à base de Maxsorb (tableau III-13)

Electrode	RMN ^{11}B		RMN ^{19}F		RMN ^{23}Na	
	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)
Maxsorb négative	-1	271Hz, 14%	-150	1732Hz, 11%	10,5	1057Hz, 62%
	7	1915Hz, 86%	-189	4863Hz, 89%	14	5857Hz, 33%
					25	527Hz, 5%
Maxsorb positive	-2	870Hz, 27%	-156	4039Hz, 57%	16	6275Hz, 100%
	3	3905Hz, 73%	-199	5070Hz, 43%		

Tableau III-13 : Résultats obtenus par RMN sur les matériaux d'électrodes vieilles à base de Maxsorb

- Electrode négative

Le signal RMN MAS ^{19}F est composé de deux pics à $\delta=-150\text{ppm}$ (11%) et $\delta=-189\text{ppm}$ (89%), et de satellites dus à la rotation de l'échantillon (figure III-14). Le pic à -150ppm , plutôt étroit, est attribué à l'électrolyte. Malgré un lavage poussé des échantillons, il reste donc des ions BF_4^- piégés dans les pores. Il s'agit donc d'ions qui ont pénétré dans les pores dont l'entrée est étroite, et qui ne peuvent pas être extraits par un simple lavage avec le solvant de dissolution. Le léger élargissement de ce pic par rapport à l'électrolyte libre confirme bien l'effet de confinement des ions gênant leur libre rotation. Le second pic large à -189ppm montre une distribution d'espèces et un environnement différent de celui de l'électrolyte. La littérature ne permet pas d'attribution spécifique pour ce déplacement

chimique : un certain nombre de structures chimiques ont des déplacements proches de cette valeur (voir liste en Annexe II).

La figure III-15 montre le spectre de RMN MAS ^{23}Na du matériau d'électrode négative vieillie de Maxsorb. Le pic majoritaire à 10,5ppm (62%) provient de la CMC. Les deux autres pics à $\delta=25,2\text{ppm}$ (5%) et $\delta=13,9\text{ppm}$ (33%) correspondent donc à du sodium dans des environnements différents. Le signal différence (figure III-16) correspond au signal large présent à 14ppm en RMN MAS ^{23}Na . Il existe donc une interaction forte entre le fluor et les sodium correspondant à ce pic, c'est-à-dire que du fluor est bloqué par les ions Na^+ à l'électrode négative. Cependant, le déplacement chimique de NaF en ^{19}F est de -126ppm et de 4ppm en ^{23}Na .

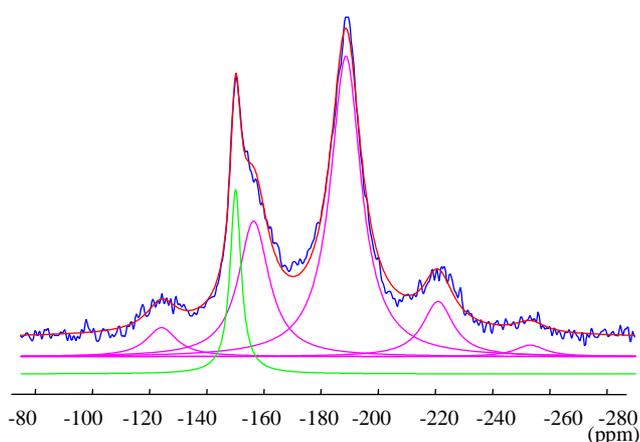


Figure III-14: RMN MAS ^{19}F de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb

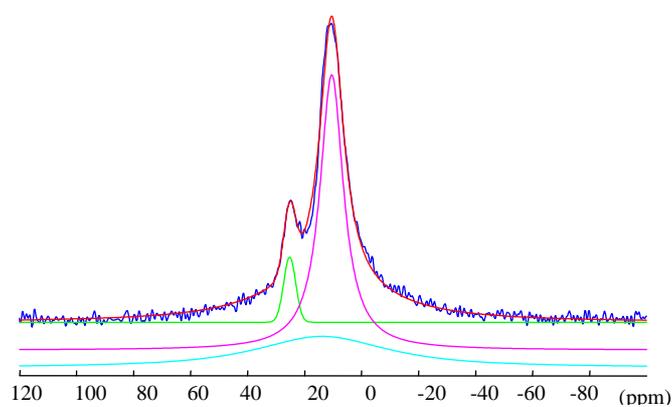


Figure III-15: RMN MAS ^{23}Na de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb

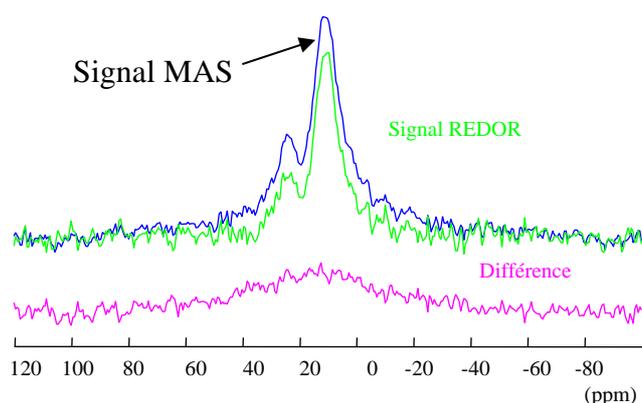


Figure III-16: RMN REDOR MAS ^{23}Na de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb. Le signal différence = signal MAS – signal REDOR est non nul, ce qui prouve l'existence d'un couplage entre le fluor et le sodium.

La proximité détectée entre le fluor et le sodium dans le cas de l'électrode négative de Maxsorb ne correspond donc pas au composé NaF. La largeur de ce pic est très certainement due à une distribution importante d'espèces chimiques. Elle pourrait s'expliquer par la chimisorption de ces espèces sur une grande variété de sites différents du carbone activé.

Deux pics apparaissent en RMN MAS ^{11}B ($\delta = -1\text{ppm}$ (14%) et $\delta = 7\text{ppm}$ (86%), figure III-17). Le premier pic étroit à $\delta = -1\text{ppm}$ est attribué à l'électrolyte, certainement dans un état de confinement au sein des pores du carbone, puisque qu'il n'a pas été éliminé après les conditions drastiques de lavage et de séchage que les électrodes ont subies. Pour le pic large à 7ppm, le signal « différence » nul obtenu en RMN REDOR ^{11}B (figure III-18) montre qu'il n'y a pas de couplage entre le bore et le fluor.

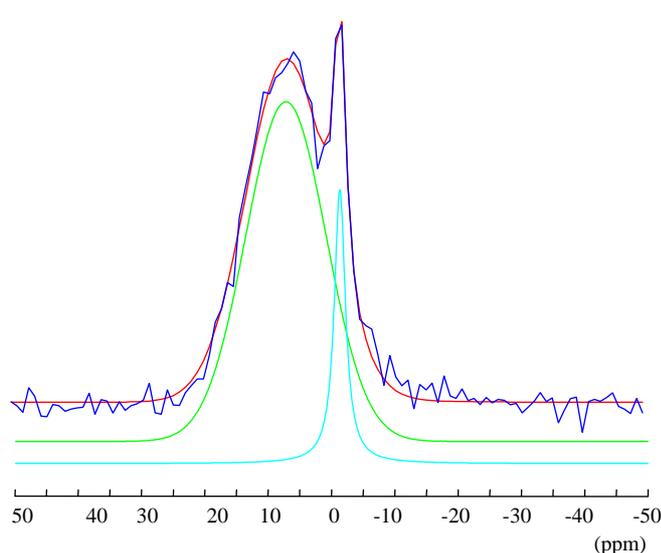


Figure III-17: RMN MAS ^{11}B de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb

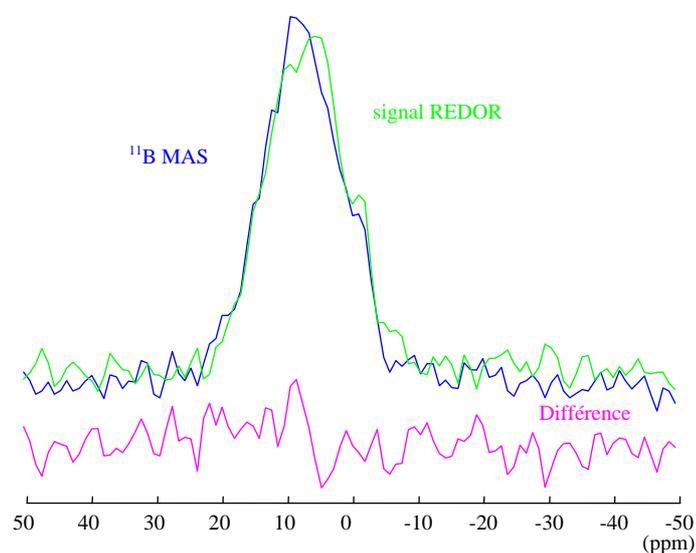


Figure III-18: RMN REDOR MAS ^{11}B de l'électrode négative vieillie à base de Maxsorb

Les nouveaux pics observés en RMN ^{19}F et ^{11}B , ainsi que l'absence de couplage entre le bore et le fluor démontrent que l'électrolyte, et plus spécifiquement l'ion BF_4^- , est décomposé à l'électrode négative lors du fonctionnement du supercondensateur

- Electrode positive

Le signal obtenu en RMN MAS ^{19}F est composé de deux pics distincts assez larges à $\delta = -156\text{ppm}$ (57%) et $\delta = -199\text{ppm}$ (43%) (figure III-19). Le premier pic est certainement attribuable à l'électrolyte résiduel piégé dans les pores du carbone activé. Le léger déplacement ainsi que l'élargissement de ce pic sont sans doute dûs à des effets de

confinement dans la porosité. De la même façon que pour l'électrode négative, nous ne sommes pas en mesure de pouvoir attribuer le déplacement chimique du deuxième pic à une structure particulière (Annexe II).

Le spectre obtenu en RMN MAS ^{23}Na ne présente qu'une seule contribution large à $\delta=16\text{ppm}$ (100%) (figure III-20). Ce pic est différent de celui de la CMC, tant par sa largeur que par son déplacement. Ces changements peuvent être attribués à une distribution d'environnements du sodium au sein de la porosité du carbone activé.

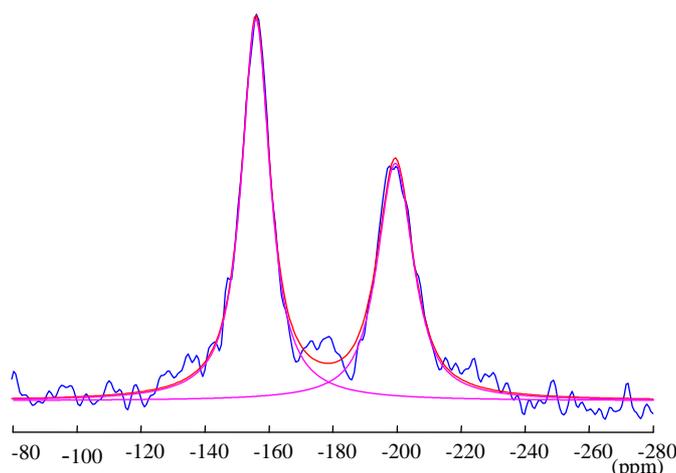


Figure III-19: RMN MAS ^{19}F de l'électrode positive vieillie à base de Maxsorb

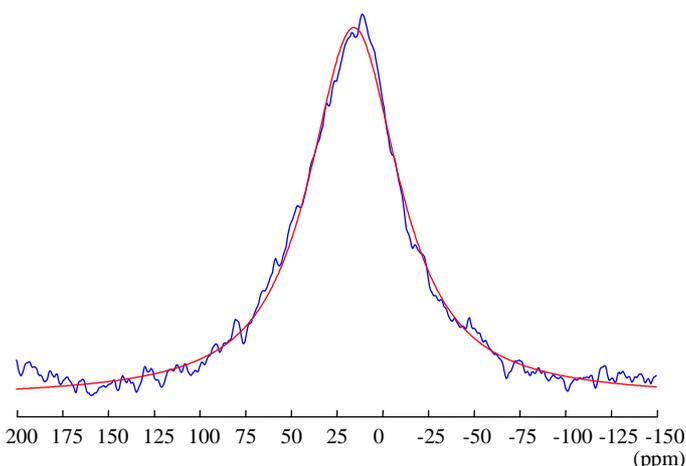


Figure III-20: RMN MAS ^{23}Na de l'électrode positive vieillie à base de Maxsorb

Deux pics apparaissent en RMN MAS ^{11}B à $\delta= -2\text{ppm}$ (27%) et à $\delta= 3\text{ppm}$ (73%) (figure III-21). Le pic étroit à -2ppm correspond à de l'électrolyte piégé dans les pores. Comme le rapport signal sur bruit est très faible, cette contribution est minime. Cela explique d'ailleurs pourquoi on ne l'a pas mise en évidence en RMN ^{19}F , tout simplement parce qu'elle est masquée par une autre contribution nettement plus importante. Pour le pic à 3ppm , la « différence » (figure III-22) montre qu'il n'y a pas couplage entre le fluor et le bore. La présence de pics nouveaux en RMN ^{19}F et ^{11}B , et l'absence de couplage entre le bore et le fluor, prouve que l'électrolyte est également décomposé à l'électrode positive.

La nature des produits de décomposition aux électrodes négatives et positives vieilles à base de Maxsorb semble différer, ce que nous avons déjà remarqué en XPS. La RMN confirme qu'il y a décomposition de l'électrolyte, et plus spécifiquement de l'ion BF_4^- . Nous pouvons donc affirmer que le vieillissement trouve au moins une origine importante dans des réactions redox. Ces réactions avec l'ion BF_4^- pourraient être initiées par les groupes oxygénés de surface ou les radicaux, seuls sites chimiques réellement actifs dans un carbone activé.

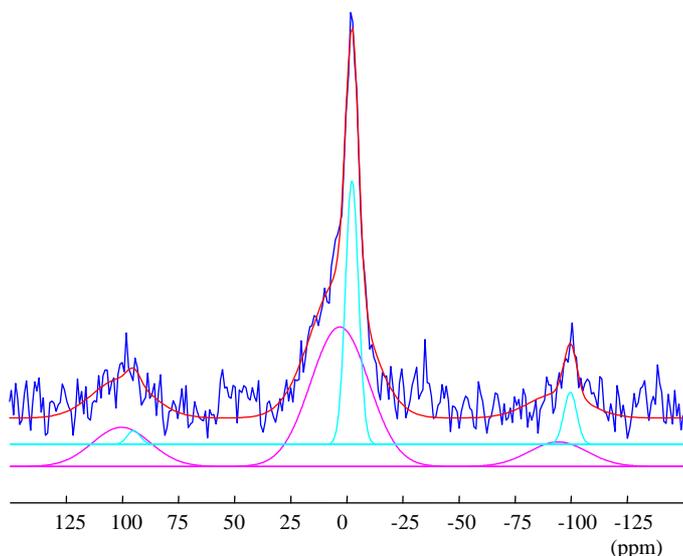


Figure III-21: RMN MAS ^{11}B de l'électrode positive vieillie à base de Maxsorb

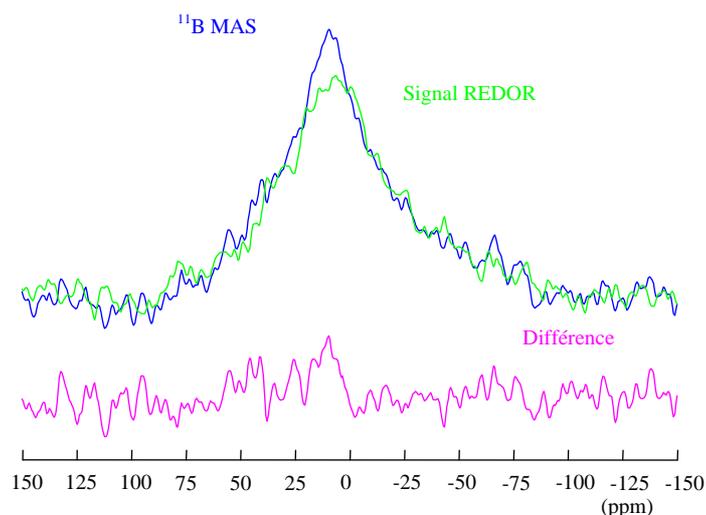


Figure III-22: RMN REDOR MAS ^{11}B de l'électrode positive vieillie à base de Maxsorb

Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons effectué les mêmes expériences de RMN sur les électrodes à base d'OPTI dont la fonctionnalité de surface est moins riche. Rappelons, en outre, que les performances de capacité de l'OPTI sont meilleures que celles du Maxsorb dans les supercondensateurs à électrolyte organique.

4-2-2 Electrodes vieilles à base d'OPTI (tableau III-14)

Electrode	RMN ^{11}B		RMN ^{19}F		RMN ^{23}Na	
	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)	δ (ppm)	$\Delta\nu$ (Hz) et contribution (%)
OPTI négative	-1	395Hz, 18%	Non mesurable		10,5	1180Hz, 61%
	7,5	2585Hz, 82%			10	4694Hz, 32%
					25	655Hz, 7%
OPTI positive	7	2985Hz, 100%	Non mesurable		16	5293Hz, 100%

Tableau III-14 : Résultats obtenus par RMN sur les matériaux d'électrodes vieilles à base d'OPTI

- Electrode négative

Comme le montre la figure III-23, aucun signal n'est mesurable en RMN MAS ^{19}F . Cela aurait tendance à indiquer que l'électrolyte, c'est-à-dire l'ion BF_4^- , est peu ou pas décomposé sur l'électrode négative à base d'OPTI, ou du moins, que si les produits de décomposition se sont formés, ils sont solubles dans l'acétonitrile. Le spectre RMN MAS ^{23}Na (figure III-24) de cette électrode est très similaire à celui observé pour l'électrode de Maxsorb de même polarité.

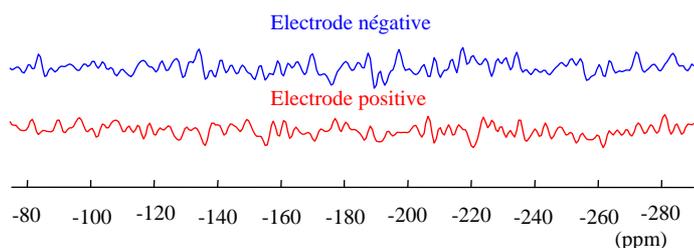


Figure III-23: RMN MAS ^{19}F des électrodes négative et positive vieilles à base d'OPTI

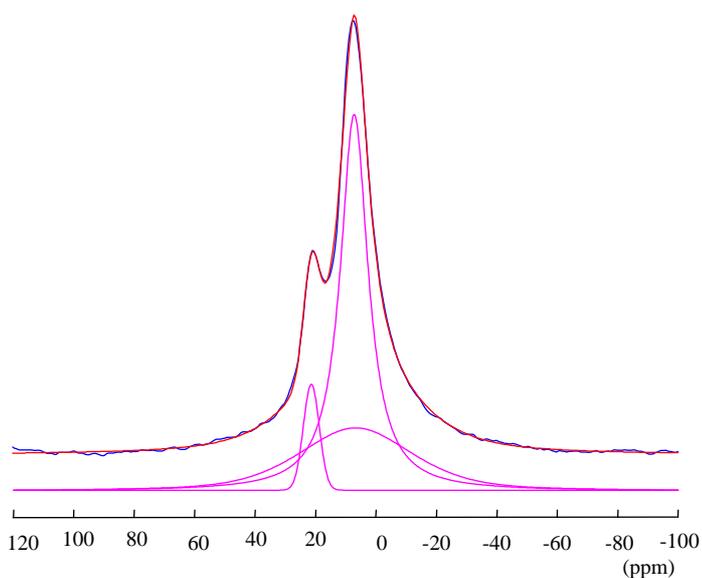


Figure III-24: RMN MAS ^{23}Na de l'électrode négative vieillie à base d'OPTI

Le spectre RMN MAS ^{11}B , avec des contributions à $\delta = -1\text{ppm}$ (18%) et $\delta = 7,5\text{ppm}$ (82%) (figure III-25), est quasiment identique à celui enregistré pour l'électrode négative usagée à base de Maxsorb. Le pic supplémentaire en RMN MAS ^{11}B à 7,5ppm indique que l'environnement chimique du bore est différent de celui dans l'ion BF_4^- .

Si l'on compare les résultats obtenus avec les électrodes négatives usagées à base de Maxsorb et d'OPTI, on peut proposer l'interprétation suivante : dans les deux cas, une réaction, probablement avec la fonctionnalité de surface, a provoqué la transformation de l'ion BF_4^- en d'autres espèces. Avec l'électrode négative à base de Maxsorb, une deuxième réaction redox entraîne la décomposition des ions BF_4^- et le piégeage de fluor dans la matière active.

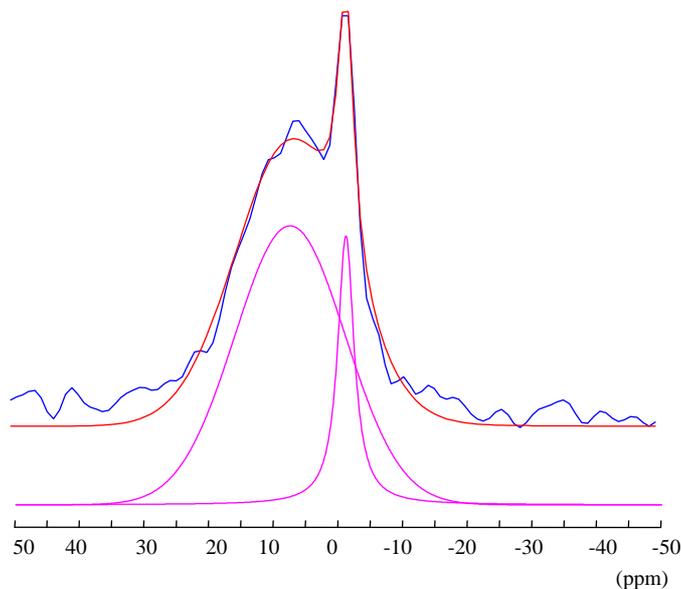


Figure III-25: RMN MAS ^{11}B de l'électrode négative vieillie OPTI

- Electrode positive

L'électrode positive vieillie ne contient également pas de fluor (figure III-23). Le spectre RMN MAS ^{23}Na (figure III-26) est quasiment similaire à celui observé pour l'électrode Maxsorb de même polarité. Dans le cas de la RMN MAS ^{11}B , l'unique pic observé à $\delta = 7,4\text{ppm}$ (100%) (figure III-27) a une position et une largeur identiques à celle du pic majoritaire observé pour l'électrode négative vieillie à base d'OPTI. Cette analogie amène à conclure que, dans ce cas, ce n'est pas une réaction redox qui est à l'origine de l'espèce détectée. Rappelons, d'autre part, que les deux électrodes ne contiennent pas de fluor.

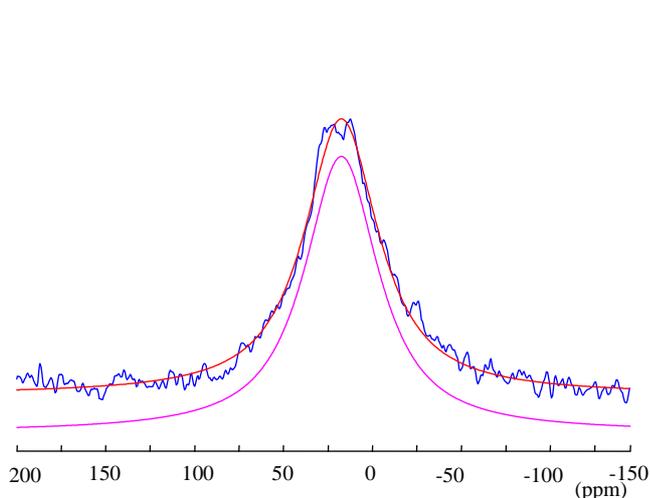


Figure III-26: RMN MAS ^{23}Na de l'électrode positive vieillie à base d'OPTI

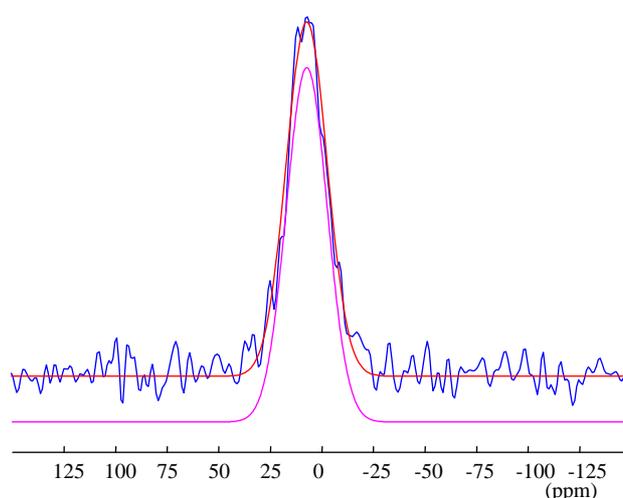


Figure III-27: RMN MAS ^{11}B de l'électrode positive vieillie à base d'OPTI

Comme les spectres de RMN ^{11}B obtenus, aussi bien avec le Maxsorb qu'avec l'OPTI, sont d'intensité faible et peu différents, cela amène à penser que l'électrolyte subit une légère transformation, autre que redox, sur les sites actifs du carbone activé.

Afin d'aller plus en avant dans ce type d'interprétation, il est nécessaire de normaliser les différents signaux de RMN en tenant compte des conditions expérimentales.

4-2-3 Comparaison quantitative des résultats de RMN sur les électrodes vieilles

L'étude qualitative précédente nous a permis de confirmer que l'électrolyte se décompose notamment par des processus redox. Tenant compte que la masse contenue dans le rotor est toujours la même, nous avons normalisé les différents spectres par le temps d'expérience, ce qui permet alors une comparaison quasi quantitative sur un même graphe.

La figure III-28 illustre les données normalisées de RMN ^{23}Na pour l'ensemble des électrodes vieilles à base d'OPTI et de Maxsorb. Il ressort immédiatement que les signaux des électrodes positives et négatives sont très différents. D'autre part, pour une électrode donnée, les signaux obtenus pour les deux carbones sont semblables. Comme la quantité de sodium est beaucoup plus importante dans l'électrode négative que dans l'électrode positive, ceci confirme que le sodium migre de l'électrode positive vers l'électrode négative sous l'effet de la polarisation.

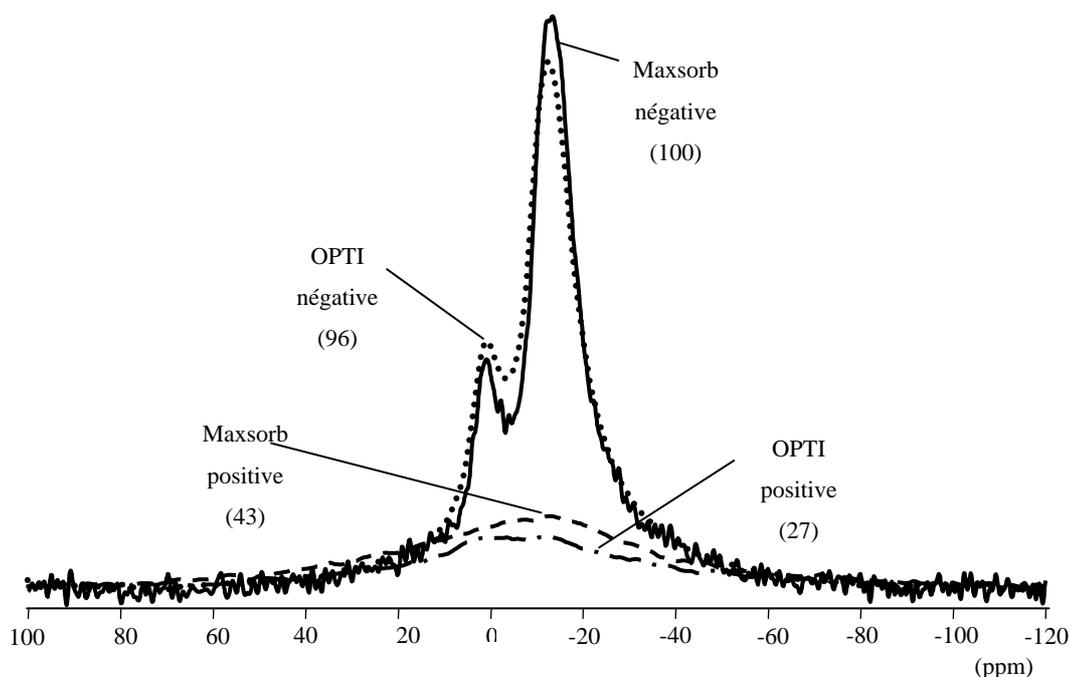


Figure III-28 : Spectres de RMN ^{23}Na normalisés des électrodes vieilles à base des carbones OPTI et Maxsorb. Les nombres entre parenthèses indiquent le pourcentage de surface totale

par rapport à celle du signal le plus intense (ici, celui de l'électrode négative à base de Maxsorb)

La figure III-29 permet de comparer les électrodes à base des deux carbones en RMN du bore ^{11}B . Les signaux de RMN ^{11}B sont tous caractérisés par un rapport signal/bruit faible. La quantité de bore présent dans les électrodes est donc faible. Les rapports de surface des signaux de RMN ^{11}B de l'électrode négative et de l'électrode positive sont de 1,30 pour le Maxsorb et de 1,36 pour l'OPTI. La décomposition de l'électrolyte est donc un peu plus importante à l'électrode négative qu'à l'électrode positive. Les signaux sont tous assez semblables, avec une composante vers -1 à -2ppm (sauf dans le cas de l'OPTI positive) qui correspond à de l'électrolyte piégé dans les pores, et une autre composante vers 7ppm qui indique un environnement du bore différent de celui dans BF_4^- . Il semble donc qu'il y ait une autre forme du bore qui apparaisse indépendamment de la nature du carbone et de la polarité de l'électrode. Cela confirmerait une réaction de l'ion BF_4^- sur les sites actifs du carbone. Avec l'électrode négative usagée à base de Maxsorb, cette contribution est plus importante que dans les autres cas. Un processus supplémentaire de type redox qui impliquerait la fonctionnalité de surface, notamment les groupes carboxyliques, doit être envisagé dans le cas de l'électrode négative à base de Maxsorb. Ce processus conduit à une transformation plus importante des ions BF_4^- que dans les autres cas. La figure III-30 confirme d'ailleurs que le signal RMN du fluor est également le plus important avec l'électrode négative à base de Maxsorb.

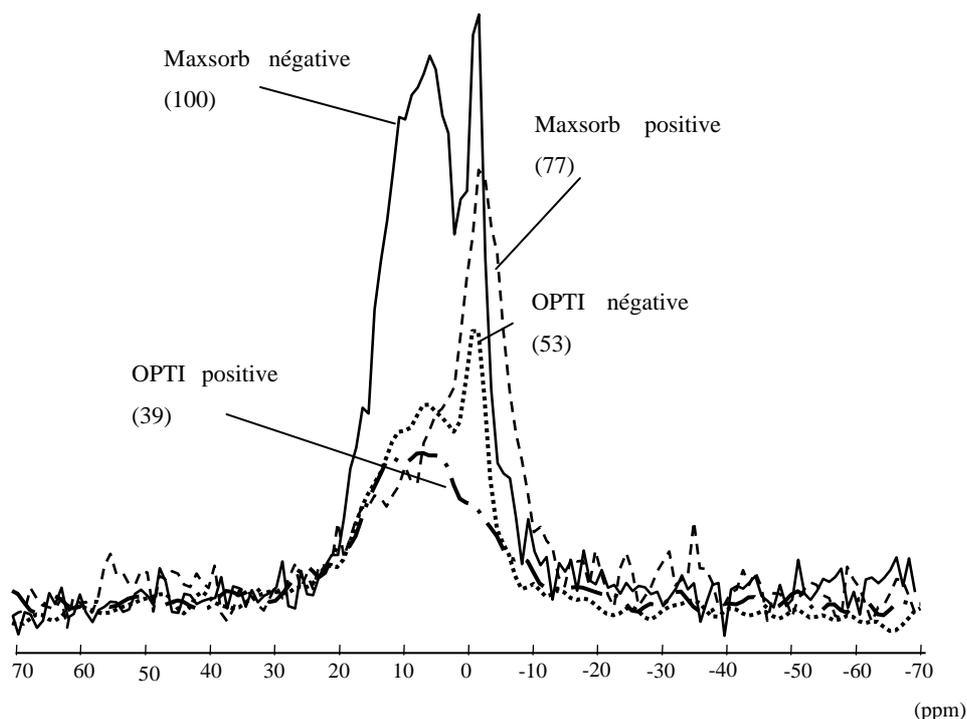


Figure III-29 : Spectres de RMN ^{11}B normalisés des électrodes vieilles à base des carbones OPTI et Maxsorb. Les nombres entre parenthèses indiquent le pourcentage de surface totale par rapport à celle du signal le plus intense (ici, celui de l'électrode négative à base de Maxsorb)

Nous avons vu précédemment que le fluor n'est pas détecté dans le cas de l'OPTI. Comme il y a quatre fois plus de fluor que de bore dans l'ion BF_4^- et comme on détecte le bore par RMN ^{11}B , il semble donc que les ions BF_4^- soient décomposés et que le fluor ne soit pas piégé par le carbone activé. Cela va à l'encontre des données de l'XPS qui montrent la présence de fluor dans les électrodes à base d'OPTI. Une telle anomalie ne peut s'expliquer que par la différence dans les informations fournies par les deux techniques. La RMN permet d'explorer tout le volume du matériau, alors qu'avec l'XPS, seule la surface est analysée. Il se pourrait donc qu'en raison d'une fonctionnalité de surface ou d'une texture particulière de l'OPTI, le fluor ne soit présent qu'en surface. Dans ce cas, la quantité de fluor présente dans l'ensemble de la masse active serait trop faible pour être mise en évidence par RMN ^{19}F .

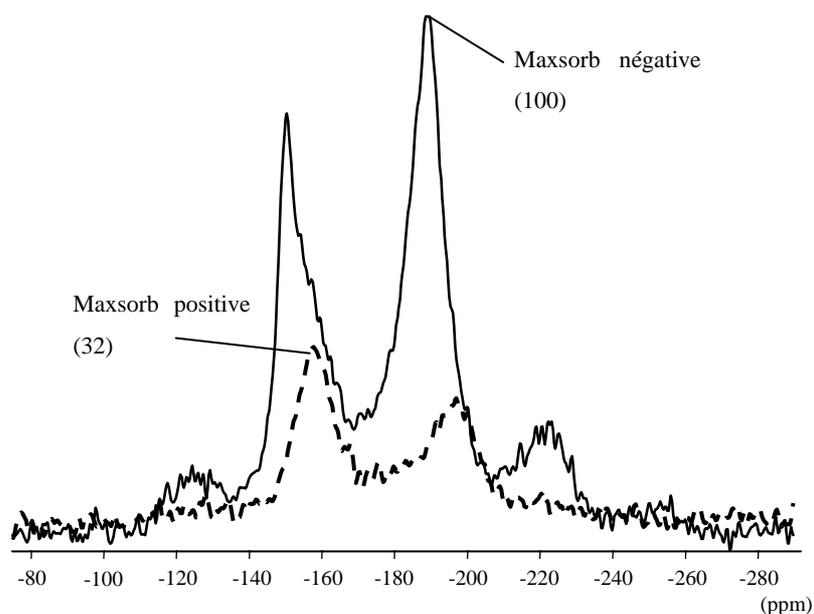


Figure III-30 : Spectres de RMN ^{19}F normalisés des électrodes vieilles à base de Maxsorb. Les nombres entre parenthèses indiquent le pourcentage de surface totale par rapport à celle du signal le plus intense (ici, celui de l'électrode négative à base de Maxsorb)

Compte tenu des différences observées entre l'OPTI et l'XPS, on peut donc suggérer que les groupes de surface et/ou les électrons localisés sont responsables de la dégradation de l'électrolyte. Comme cette dégradation dépend de la polarité, il semble donc que la fonctionnalité de surface puisse catalyser des processus redox.

4-2-4 Conclusion de l'étude RMN

Comme l'XPS, la RMN montre que la composition des électrodes positive et négative est très différente après vieillissement. La RMN indique que le fluor et le bore ne sont plus à proximité l'un de l'autre. Compte tenu de la normalisation des spectres effectuée pour l'ensemble de l'étude RMN (^{19}F et ^{11}B), la décomposition de l'électrolyte semble plus importante à l'électrode négative. Il ne fait donc plus aucun doute que des processus redox sont en cause.

Comme la dégradation de l'électrolyte est plus importante avec le Maxsorb qu'avec l'OPTI, il semble que ces processus de décomposition redox de l'électrolyte soient dûs à une certaine fonctionnalité de surface du carbone activé.

Enfin, le sodium introduit par la CMC dans les électrodes migre de façon sensiblement identique pour le Maxsorb et l'OPTI de l'électrode positive vers l'électrode négative. Il n'est

pas impossible que ce sodium participe de manière néfaste au développement de produits de décomposition (contenant du fluor et du bore) à l'électrode négative.

5. Conclusion

L'XPS et la RMN ont permis de montrer que le vieillissement des supercondensateurs a pour origine principale la dégradation de l'électrolyte au contact des électrodes par des réactions redox. Il faut noter que les potentiels appliqués aux électrodes des supercondensateurs sont très éloignés de ceux qui correspondent à la décomposition de l'électrolyte pur avec des électrodes de graphite ou en carbone vitreux. Comme c'est avec le carbone qui a la fonctionnalité de surface la plus riche, le Maxsorb, que la décomposition est la plus importante, on peut donc supposer que ce sont précisément les groupes fonctionnels et les électrons localisés qui sont à l'origine de la décomposition de l'électrolyte au potentiel de travail des électrodes des supercondensateurs.

Le sodium présent dans la CMC migre de l'électrode positive vers l'électrode négative et participe à la formation de produits nouveaux. Vraisemblablement les autres métaux présents dans le PICA subissent le même processus de migration, comme le démontre d'ailleurs l'XPS. Les produits formés sont chimisorbés ou piégés irréversiblement dans les pores contribuant à l'augmentation de résistance à basse fréquence toujours observée au cours du cyclage. Comme la surface accessible pour la formation de la double couche électrochimique est plus faible, cela se traduit simultanément par une diminution de la capacitance. En revanche, le piégeage irréversible des impuretés métalliques des électrodes grâce à des produits de décomposition de l'électrolyte peut avoir un effet bénéfique sur la réduction de l'autodécharge dans les premières heures de fonctionnement du supercondensateur.

Si l'on considère les trois carbones étudiés au cours de cette thèse, on constate que c'est celui qui a la fonctionnalité de surface la plus riche, le Maxsorb, qui a la diminution de capacitance la plus forte au cours du temps de fonctionnement. C'est pourquoi, il nous semblerait judicieux, d'éliminer au moins en partie ces groupes de surface tout en conservant la porosité du carbone intacte. Par ailleurs, pour diminuer l'autodécharge initiale, il serait intéressant d'utiliser un liant ne contenant pas d'ions susceptibles de migrer d'une électrode à l'autre, tels le PVDF ou le PTFE. Les mesures XPS ont de plus montré que la CMC serait partiellement dissoute dans l'électrolyte. Des oligomères peuvent passer en solution sous forme d'ions RCOO^- grâce à la présence d'impuretés cationiques. Enfin, l'oxydation anodique

de l'eau apportée par la CMC dans le milieu électrolytique du supercondensateur peut créer des espèces oxygénées très réactives qui peuvent se fixer sur le carbone et par la suite interagir avec l'électrolyte.

PARTIE IV :

Proposition de remèdes contre le vieillissement des supercondensateurs

PARTIE IV :

Proposition de remèdes contre le vieillissement des supercondensateurs

Nous avons vu, au cours de la partie précédente, que l'électrolyte se dégrade à la surface du carbone, et que cela est certainement dû à des réactions redox avec les groupes de surface. Pour vérifier cette hypothèse, et en même temps améliorer les performances des supercondensateurs à base de carbone activés, nous suggérons donc de garder intacte la texture poreuse des carbones activés et de réduire leur quantité de groupes fonctionnels. Pour cela, nous avons mis au point des traitements qui permettent soit de réduire la concentration de groupes de surface, soit de l'augmenter. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement électrochimique de ces carbones modifiés dans des supercondensateurs. En conclusion, cela nous permettra de proposer des remèdes pour limiter le vieillissement des supercondensateurs à base de carbones activés.

1. Traitement thermique des carbones activés sous atmosphères neutre et réductrice

Une solution pour réduire la quantité de groupes de surface d'un carbone activé est de le traiter thermiquement^{228,229,230}. Ce type de désactivation des carbones activés, par chauffage sous courant de gaz inerte (azote) ou réducteur (hydrogène), a été proposé dans quelques brevets et publications (voir partie I). Nous avons mené ces deux types de traitements sur les trois carbones pour des températures de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C et 1000°C.

Les conditions retenues sont les suivantes :

- Entre 2 et 5 g de carbone sont introduits dans une nacelle en verre de silice. Cette nacelle est disposée dans un tube en verre de silice lui-même placé à l'intérieur d'un four. Le tube est balayé par le mélange gazeux (figure IV-1).
- La montée en température (50°C/minute) est effectuée sous flux d'azote (avec un débit de 280 mL/minute).

- Une fois la température désirée atteinte, soit le flux d'azote est maintenu, soit on introduit un mélange hydrogène-azote. Dans ce dernier cas, le débit d'azote est inchangé et le débit d'hydrogène est de 40 mL/minute. La durée de chauffage à la température finale choisie est de 2h.
- Le flux du gaz utilisé pendant l'étape de palier est maintenu au cours du refroidissement jusqu'à ce que la température du four atteigne 100°C.
- Le carbone est ensuite stocké dans un pilulier sous atmosphère d'air.

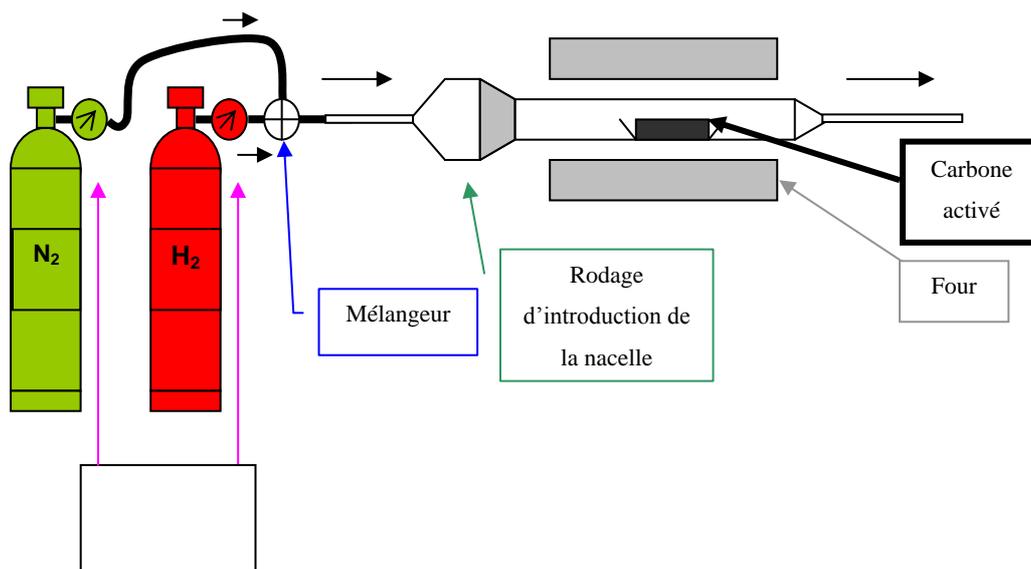


Figure IV-1 : Montage utilisé pour le traitement thermique des carbones activés sous atmosphère contrôlée

1-1 Traitement du Maxsorb

1-1-1 Caractérisation de la microtexture du carbone Maxsorb traité sous hydrogène

La figure IV-2 présente les isothermes d'adsorption d'azote à 77K du Maxsorb traité sous hydrogène à différentes températures. Aux erreurs de mesures près, les isothermes du Maxsorb initial et des carbones traités à 400°C et 600°C sont superposables. Pour le carbone traité à 800°C, le volume adsorbé est un peu plus faible. Les surfaces spécifiques BET pour les carbones traités à 400°C, 600°C et 800°C sont respectivement de 2440m²/g, 2300m²/g et 2040m²/g. La légère diminution de surface pour le carbone traité à 800°C est probablement due à l'effondrement de quelques parois de pores suite à la gazéification partielle par l'hydrogène. Le traitement thermique provoque en effet une perte de masse croissant avec la

température (tableau IV-1). En outre, il n'est pas exclu que la température de 800°C soit supérieure à la température de synthèse du Maxsorb, ce qui aurait pour effet de refermer légèrement les pores.

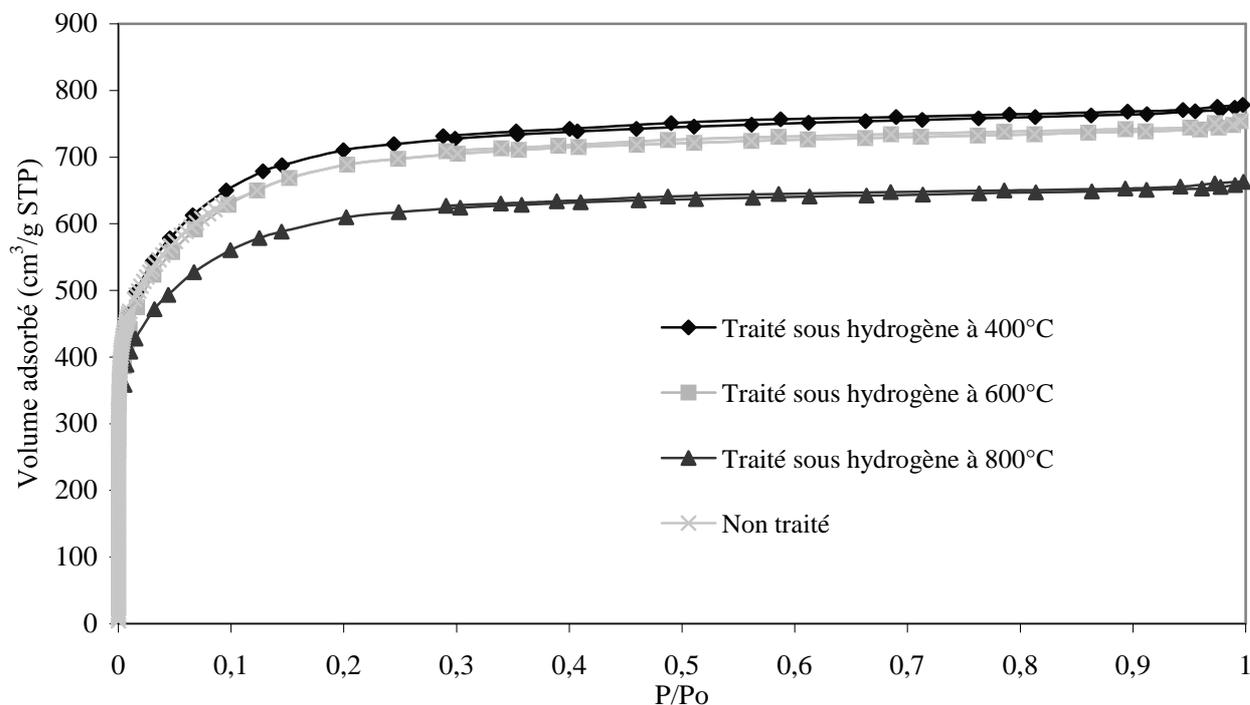


Figure IV-2 : Comparaison des isothermes d'adsorption d'azote du Maxsorb et des carbones produits après traitement sous hydrogène à différentes températures

Température du traitement sous H ₂	Perte de masse (%)
400°C H ₂	10,3%
600°C H ₂	16,4%
800°C H ₂	17,2%

Tableau IV-1 : Evolution de la perte de masse avec la température de traitement

Les mesures de conductivité électrique montrent que plus la température de traitement sous hydrogène est élevée, plus le carbone devient conducteur (figure IV-3). Comme par ailleurs la taille de grains ne varie pas significativement avec la température de traitement, cette augmentation pourrait s'expliquer par une réorganisation structurale et texturale du matériau. Celle-ci est directement liée à l'élimination d'hétéroatomes et/ou à la modification des unités structurales aromatiques. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la valeur obtenue pour le traitement à 600°C.

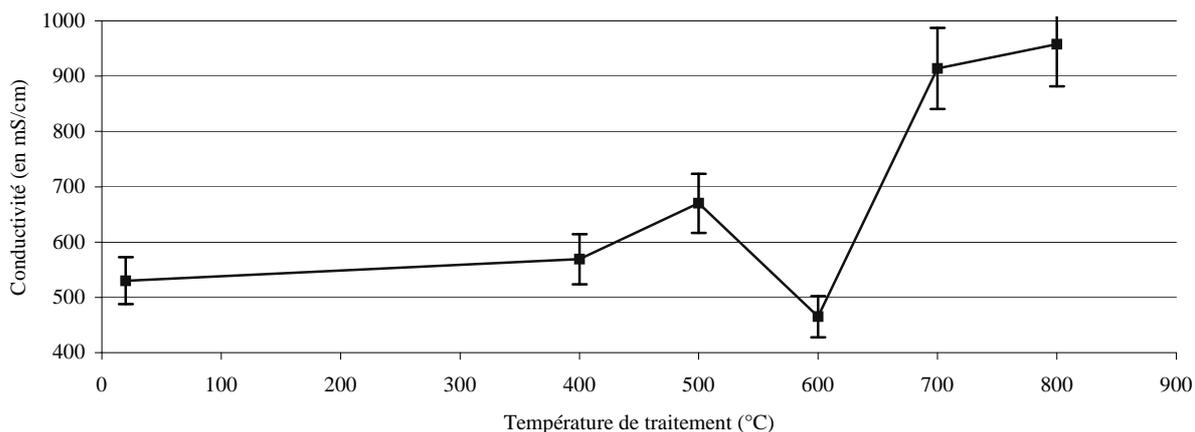


Figure IV-3 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température de traitement du Maxsorb sous hydrogène

1-1-2 Caractérisation de la fonctionnalité de surface du Maxsorb traité sous hydrogène et sous gaz inerte

Comme le traitement thermique d'un carbone entraîne le dégagement de différentes espèces, CO_2 , H_2O , CO , CH_4 , la fonctionnalité de surface est donc modifiée, ce qui doit directement affecter le pH. En raison des quantités limitées d'échantillons et de leur difficulté de préparation, nous avons effectué les mesures sur 100mg de charbon actif dans 15mL d'eau du robinet dont le pH est proche de la neutralité. Les résultats donnés dans la figure IV-4 correspondent pour chaque échantillon à la moyenne de trois mesures. Le pH du Maxsorb devient quasiment neutre à partir d'une température de traitement de 700°C. Il semble cependant que, sous atmosphère réductrice d'hydrogène, les groupes oxygénés de surface soient plus facilement éliminés.

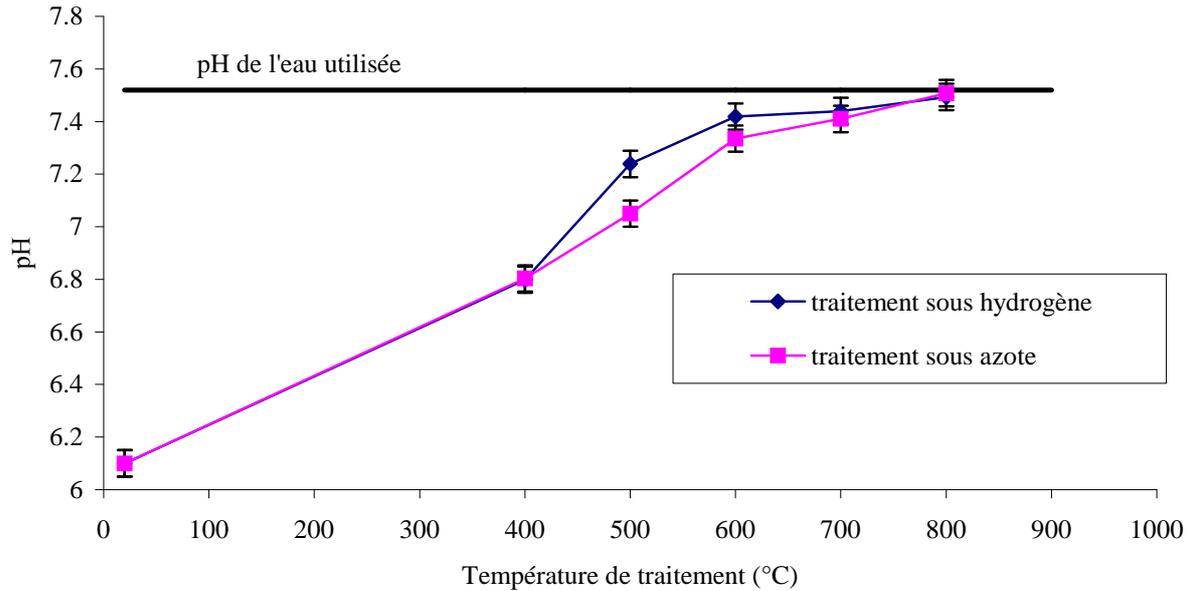


Figure IV-4 : pH dans l'eau du Maxsorb traité à différentes températures sous hydrogène et sous azote

La figure IV-5 montre que le taux d'oxygène, déterminé par analyse élémentaire, diminue avec la température de traitement. Cela confirme donc que l'augmentation de pH notée dans la figure IV-4 correspond à l'élimination de groupes oxygénés de surface. Par ailleurs, on note que le taux d'oxygène mesuré est un peu plus élevé dans les échantillons qui ont été dégazés à 140°C seulement avant la mesure. Cela signifie que l'eau adsorbée n'a pas complètement été éliminée.

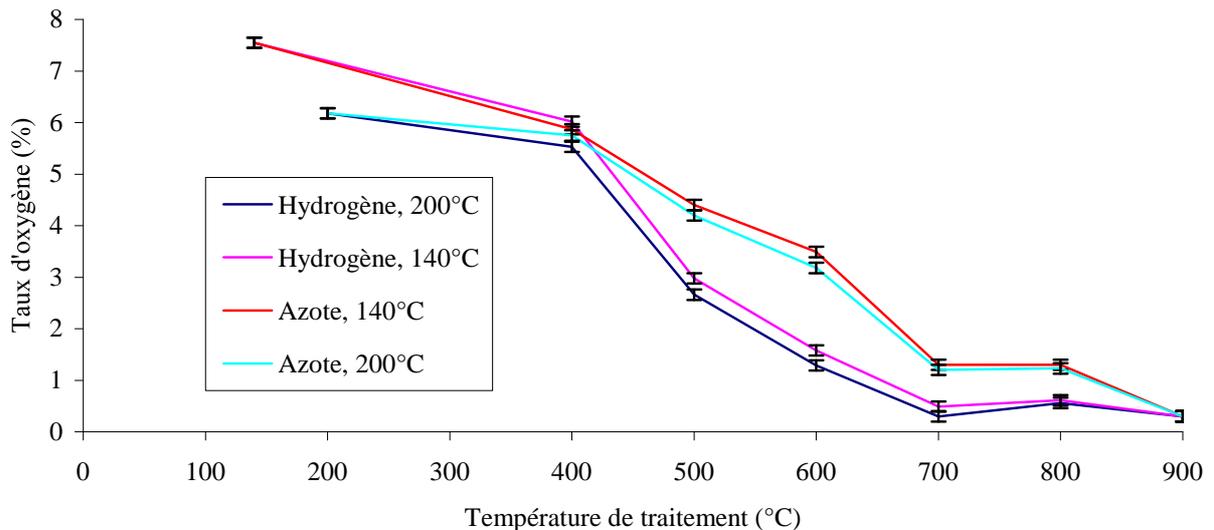


Figure IV-5 : Taux massique en oxygène du Maxsorb traité à différentes températures sous azote ou sous hydrogène. Suivant les cas, les échantillons ont été dégazés à 140°C ou 200°C sous vide avant scellement.

Les analyses XPS du Maxsorb traité sous hydrogène et sous azote à différentes températures confirment la tendance indiquée ci-dessus (tableau IV-2). Le taux d'oxygène en surface diminue notablement pour une température de traitement supérieure à 400°C. De même, on note que le traitement à 700°C est plus efficace sous hydrogène que sous azote. Les figures IV-6 et IV-7 montrent les spectres O1s des échantillons traités à 700°C sous ces deux atmosphères. Pour le traitement sous azote, on note une contribution non négligeable à 537,4eV de l'eau dans le pic d'oxygène, ce qui n'est pas le cas pour le traitement effectué sous hydrogène. Notons que, pour ces analyses, les échantillons ont été transférés sous air dans le sas d'introduction de l'appareil XPS. La durée d'exposition est estimée à cinq minutes. Ceci montre que le carbone traité sous azote possède encore des sites hydrophiles sur lesquels l'eau peut s'adsorber.

Traitement et température	Taux atomique d'oxygène
Initial	4,0%
400°C H ₂	3,3%
600°C H ₂	1,1%
700°C N ₂	1,4%
700°C H ₂	0,4%
800°C H ₂	0,4%

Tableau IV-2 : Taux d'oxygène mesuré par XPS après différents traitements du Maxsorb

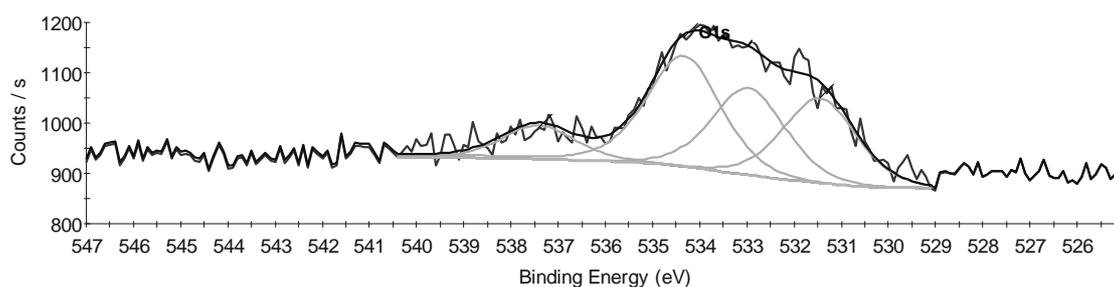


Figure IV-6 : Spectre XPS O1s du Maxsorb traité sous azote à 700°C (spectre non corrigé de l'effet de charge)

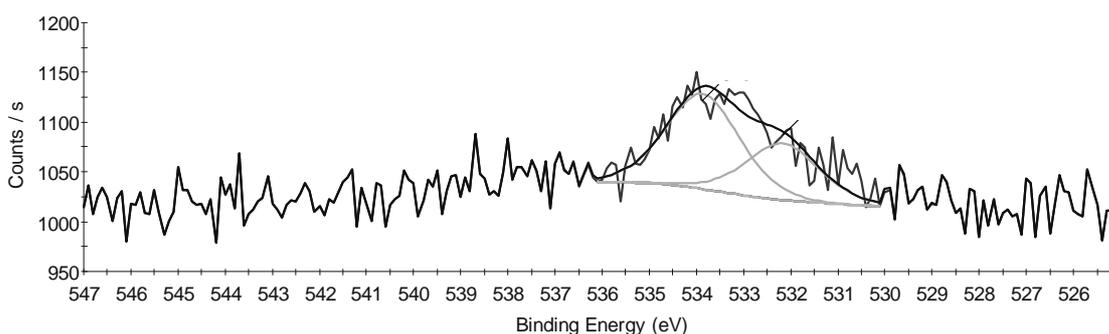


Figure IV-7 : Spectre XPS O1s du Maxsorb traité à 700°C sous hydrogène (spectre non corrigé de l'effet de charge)

Afin de déterminer de manière plus quantitative l'eau qui peut s'adsorber sur les deux échantillons traités à 700°C sous azote ou sous hydrogène, nous les avons laissés à l'air libre pendant un mois et demi après leur traitement. Ensuite, nous les avons analysés par ATG et nous avons comparé les courbes à celle du Maxsorb initial (figure IV-8). On remarque que la perte de masse des produits traités est très faible comparée à celle du Maxsorb initial. Ils ont donc un caractère hydrophobe, cependant moins marqué pour le carbone traité sous azote qui perd un peu plus d'eau que celui traité sous hydrogène. La perte de masse dans l'intervalle 400°C-1000°C du carbone traité sous azote semble indiquer l'élimination de CO, CO₂ suite à une réoxydation de l'échantillon. En effet, le traitement à 700°C sous azote n'affecte pas les sites actifs du carbone activé. Lors d'une exposition prolongée à l'air, il y a chimisorption progressive d'oxygène sur ces sites. En revanche, lors du traitement sous hydrogène, les valences libérées par l'élimination des groupes superficiels sont immédiatement saturées par des atomes d'hydrogène formant des groupes C-H stables en surface.

En résumé, les deux traitements sous hydrogène ou sous azote sont efficaces pour diminuer drastiquement la quantité d'oxygène du Maxsorb et donc réduire considérablement la concentration de groupes de surface de ce carbone, ce qui était notre but initial. Cependant, compte tenu de la faible quantité de ces groupes, il est impossible de les analyser par titrage acido-basique, l'incertitude étant trop importante.

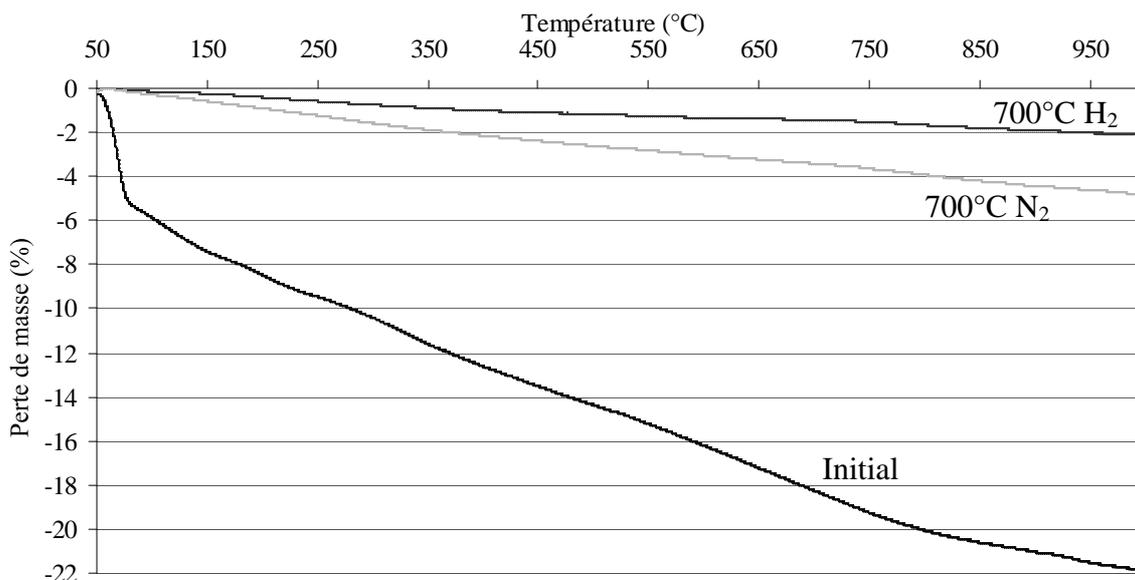


Figure IV-8 : Comparaison des courbes d'ATG du Maxsorb initial et du Maxsorb traité sous azote ou sous hydrogène à 700°C

1-2 Traitement de l'OPTI

1-2-1 Caractérisation de la microtexture du carbone OPTI traité sous hydrogène et sous gaz inerte

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K réalisées sur l'OPTI traité sous azote et sous hydrogène sont quasiment identiques à celle de l'OPTI initial (figures IV-10 et IV-11). Ceci montre que ces traitements ne modifient pas la porosité du carbone et que la carbonisation du précurseur ou l'activation du carbonisat a probablement été effectuée à une température de l'ordre de 1000°C. La conductivité électrique de l'OPTI traité thermiquement augmente avec la température de traitement (figure IV-12), ce que nous avons observé pour le Maxsorb. Cela est donc dû essentiellement à l'élimination de groupes de surface. Cependant, globalement, la conductivité de ce carbone est plutôt plus faible que celle du Maxsorb. Nous avons vu que cela provient de la faible taille des particules (voir granulométrie laser de l'OPTI, figure II-20).

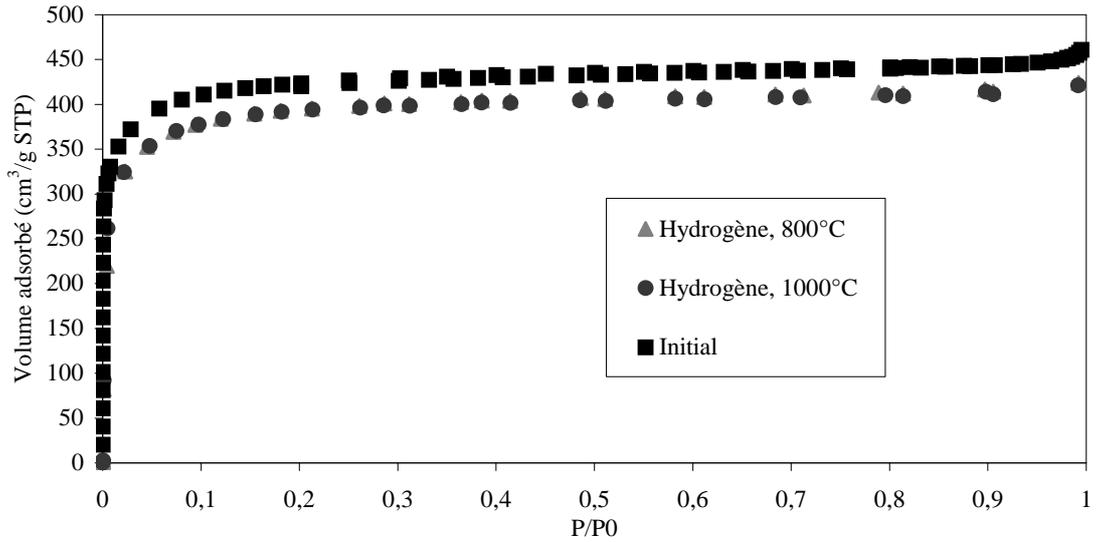


Figure IV-10 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de l'OPTI traité à 800°C et 1000°C sous hydrogène

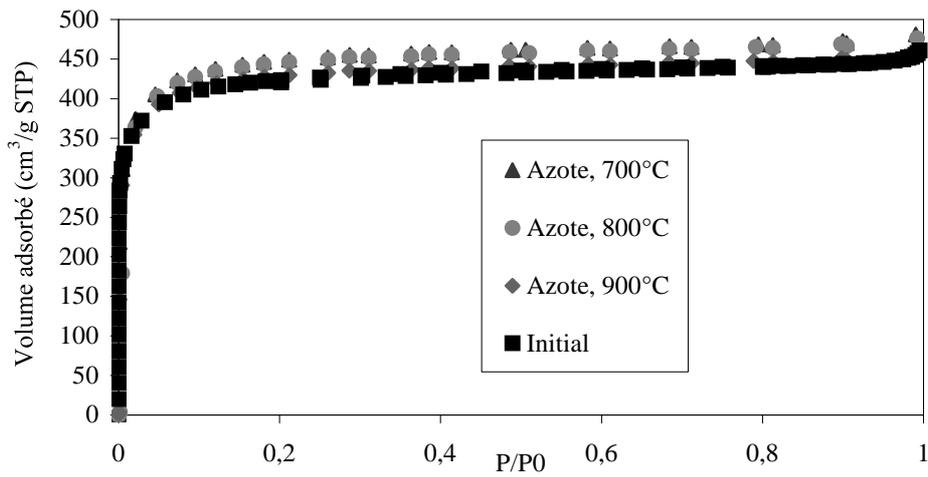


Figure IV-11 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de l'OPTI traité à 700°C, 800°C et 900°C sous azote

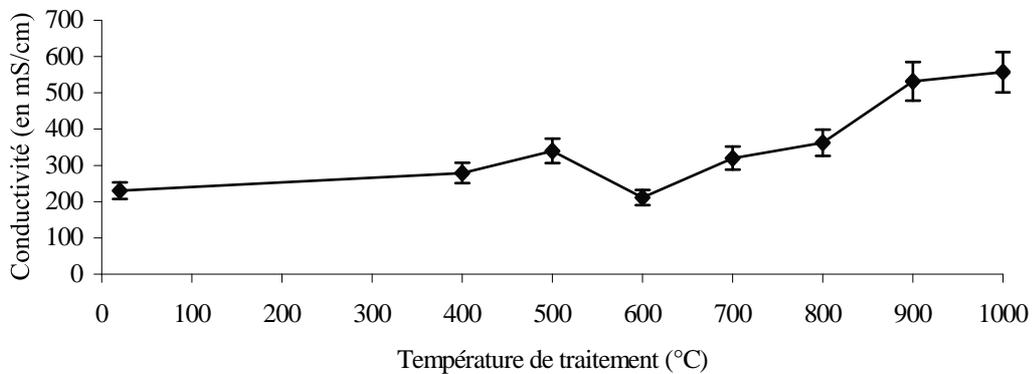


Figure IV-12 : Conductivité électrique de l'OPTI traité sous hydrogène à différentes températures

1-2-2 Caractérisation de la fonctionnalité de surface de l'OPTI traité sous hydrogène et sous gaz inerte

A l'état initial, l'OPTI contient essentiellement des groupes phénoliques et des groupes basiques (pyrones et chromènes). La figure IV-13 montre, tant pour un traitement sous azote que sous hydrogène, que le taux massique d'oxygène diminue avec la température. La quantité totale de groupes de surface est donc réduite. On remarque, comme dans le cas du Maxsorb, que le traitement sous hydrogène est très légèrement plus efficace que sous azote. D'ailleurs, la mesure du pH montre que le carbone perd totalement son caractère basique initial lorsqu'il est traité sous hydrogène (figure IV-14).

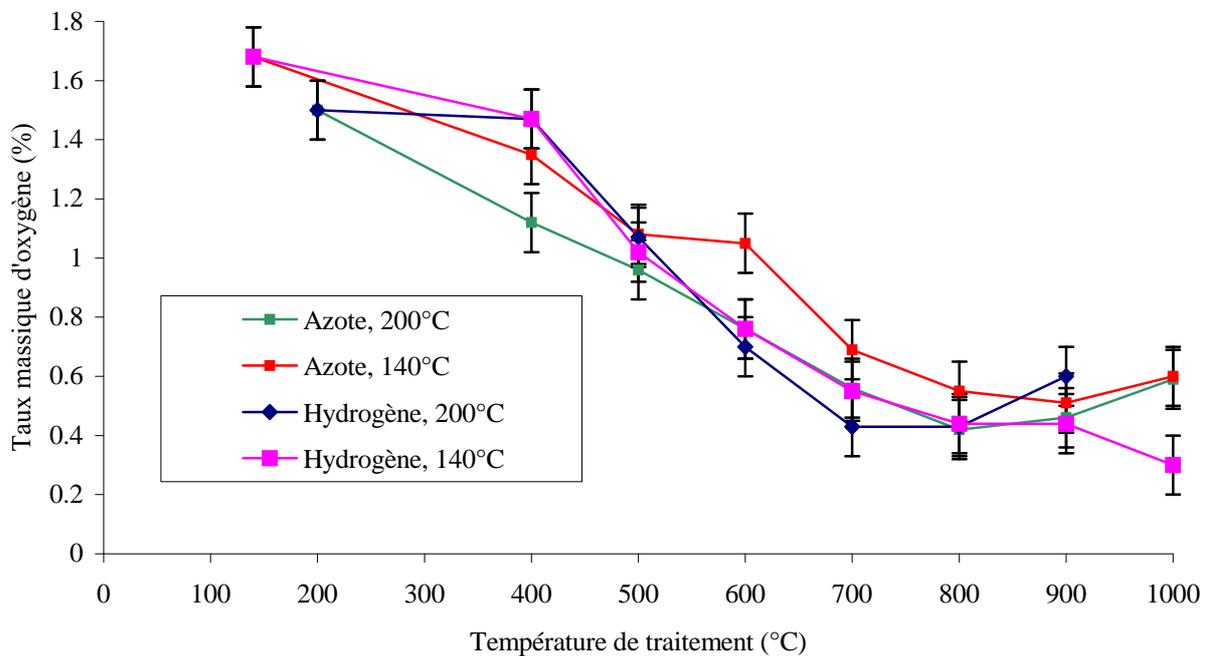


Figure IV-13 : Evolution du taux d'oxygène en fonction de la température de traitement sous hydrogène ou sous azote

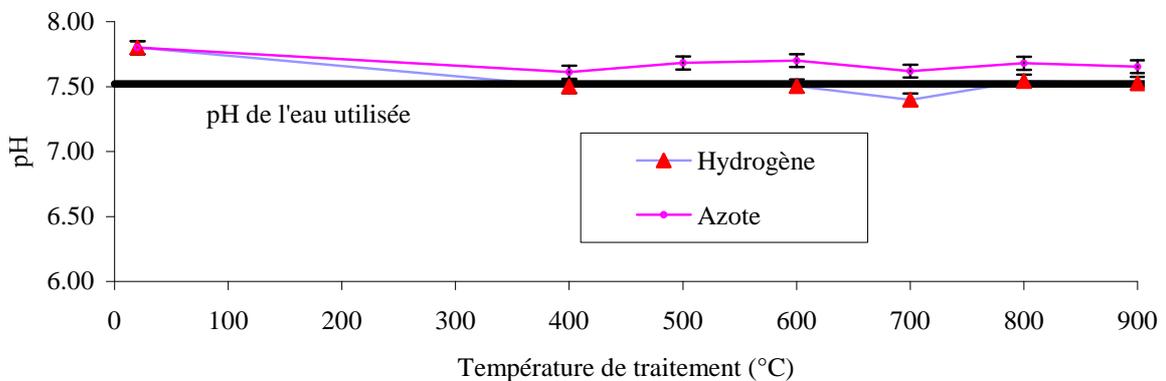


Figure IV-14 : Evolution de la valeur du pH dans l'eau avec la température de traitement de l'OPTI sous hydrogène ou sous azote

Les mesures d'ATG ne montrent pas de différences sensibles entre l'OPTI initial et l'OPTI traité à 700°C sous hydrogène ou sous azote (figure IV-15). Cela n'a rien de surprenant, car, comme on vient de le voir précédemment, les taux d'oxygène de ces carbones ne sont pas notablement différents. Leur fonctionnalité de surface ainsi que leur caractère hydrophile/hydrophobe sont assez voisins. Cela explique que la perte de masse due à l'élimination d'eau entre la température ambiante et environ 300°C soit la même dans les trois cas. De même on ne note pas de différence marquante au-dessus de 400°C, température qui correspond au début de l'élimination des groupes de surface sous forme de CO et CO₂.

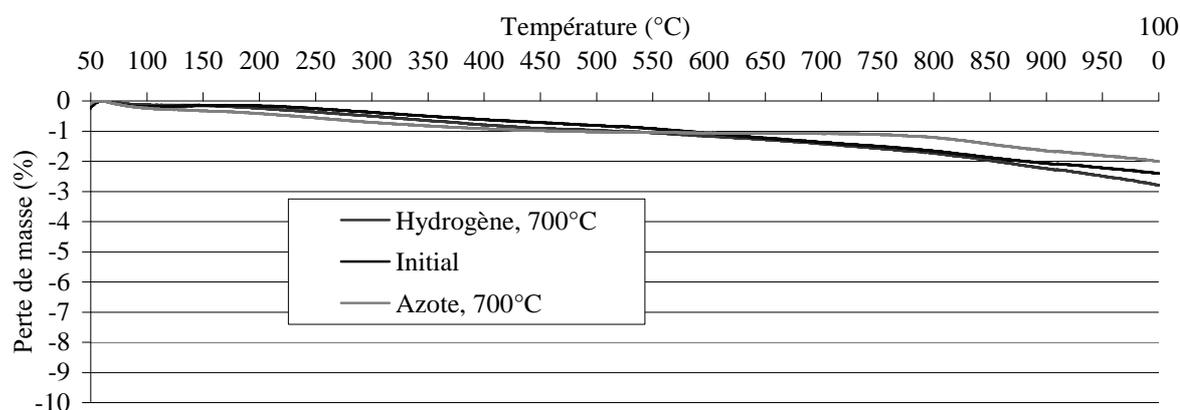


Figure IV-15 : ATG de l'OPTI initial et de l'OPTI traité sous azote ou sous hydrogène à 700°C

Les analyses XPS sur l'OPTI initial montrent une plus forte concentration d'oxygène en surface (tableau IV-3) que dans l'ensemble de l'échantillon. En revanche, lorsqu'on analyse l'OPTI traité à 700°C sous hydrogène ou sous azote (dans les mêmes conditions que le Maxsorb), on note des valeurs très faibles de taux d'oxygène (tableau IV-3) qui correspondent bien aux résultats de l'analyse élémentaire montrés dans la figure IV-13. Les groupes de surface ont donc été fortement éliminés par l'un ou l'autre de ces traitements. Les spectres O1s des deux carbones traités (figures IV-16) ne sont pas totalement identiques, ce qui dénote des fonctionnalités différentes suivant que l'atmosphère de traitement est l'azote ou l'hydrogène. Tout comme avec le Maxsorb, on remarque un pic d'eau adsorbée à 537eV pour le carbone traité à 700°C sous azote qui démontre un certain caractère hydrophile.

On peut donc affirmer que le traitement sous azote permet d'éliminer une grande partie de l'oxygène de surface mais ne permet pas de stabiliser les sites actifs de façon irréversible. Il semble que certains groupes oxygénés se forment lors de la remise à l'air et que ces groupes hydrophiles piègent des molécules d'eau de l'atmosphère. En revanche, le traitement sous hydrogène permet de saturer les sites actifs libérés lors de l'élimination des groupes de surface, et rend ce carbone hydrophobe.

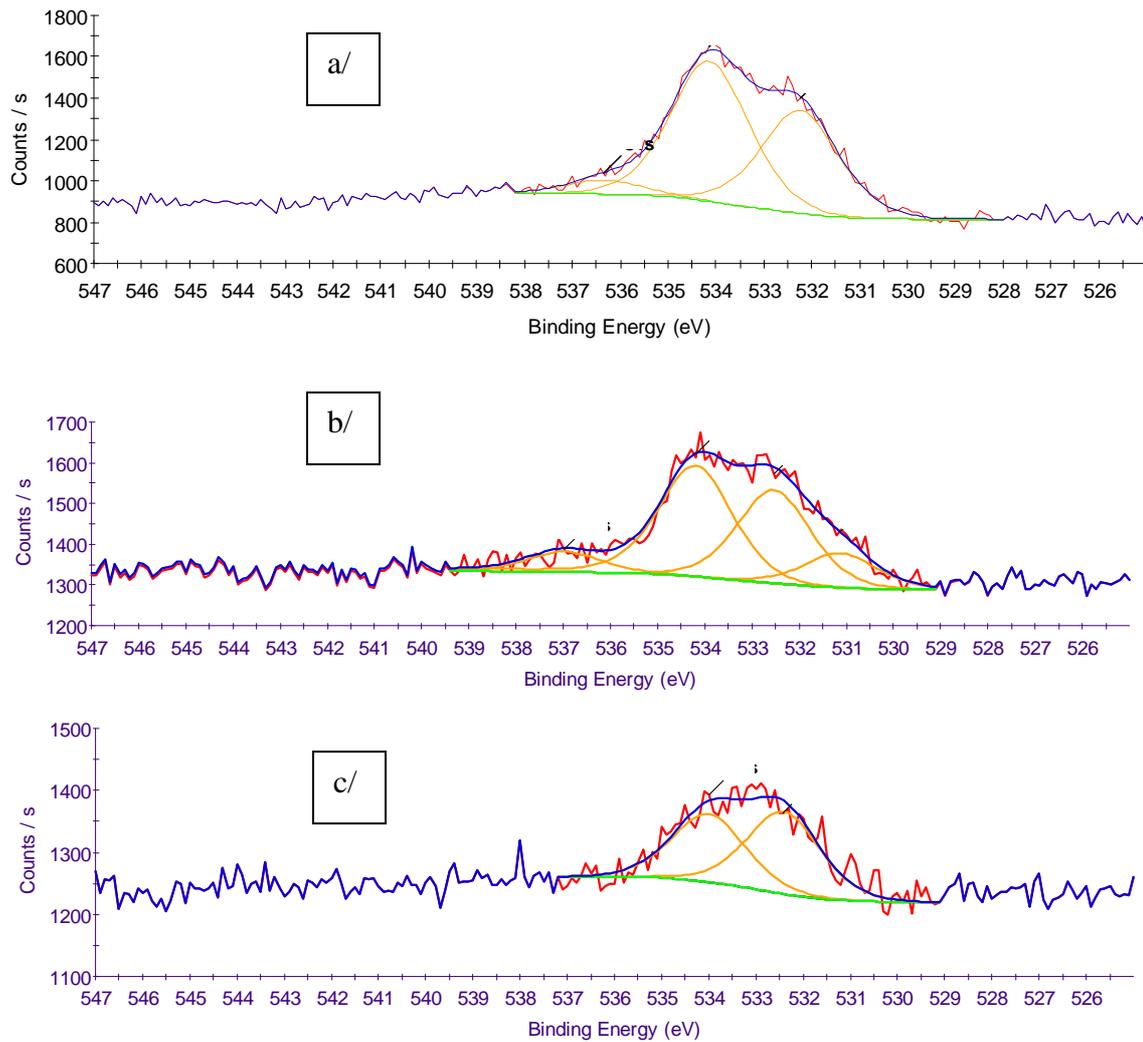


Figure IV-16 : Spectres XPS O1s de l'OPTI initial (a/), de l'OPTI traité sous azote à 700°C (b/) et sous hydrogène à 700°C (c/) (spectres non corrigés de l'effet de charge)

Traitement et température	Taux atomique d'oxygène
Initial	5,4%
700°C N ₂	0,8%
700°C H ₂	0,7%

Tableau IV-3 : Taux d'oxygène déterminés par XPS pour l'OPTI initial, l'OPTI traité à 700°C sous azote ou sous hydrogène.

1-3 Traitement du PICA

1-3-1 Caractérisation de la microtexture du PICA traité sous hydrogène et sous gaz inerte

Les isothermes d'adsorption d'azote du PICA traité sous azote ou sous hydrogène montrent que la porosité n'est pas du tout affectée par les traitements (figure IV-17 et IV-18). L'histoire thermique de ce carbone doit donc nécessairement comporter un traitement à une température supérieure à 900°C. Au vu des résultats concernant ses propriétés physico-chimiques, nous avons déjà conclu qu'il avait très certainement subi un traitement après l'activation.

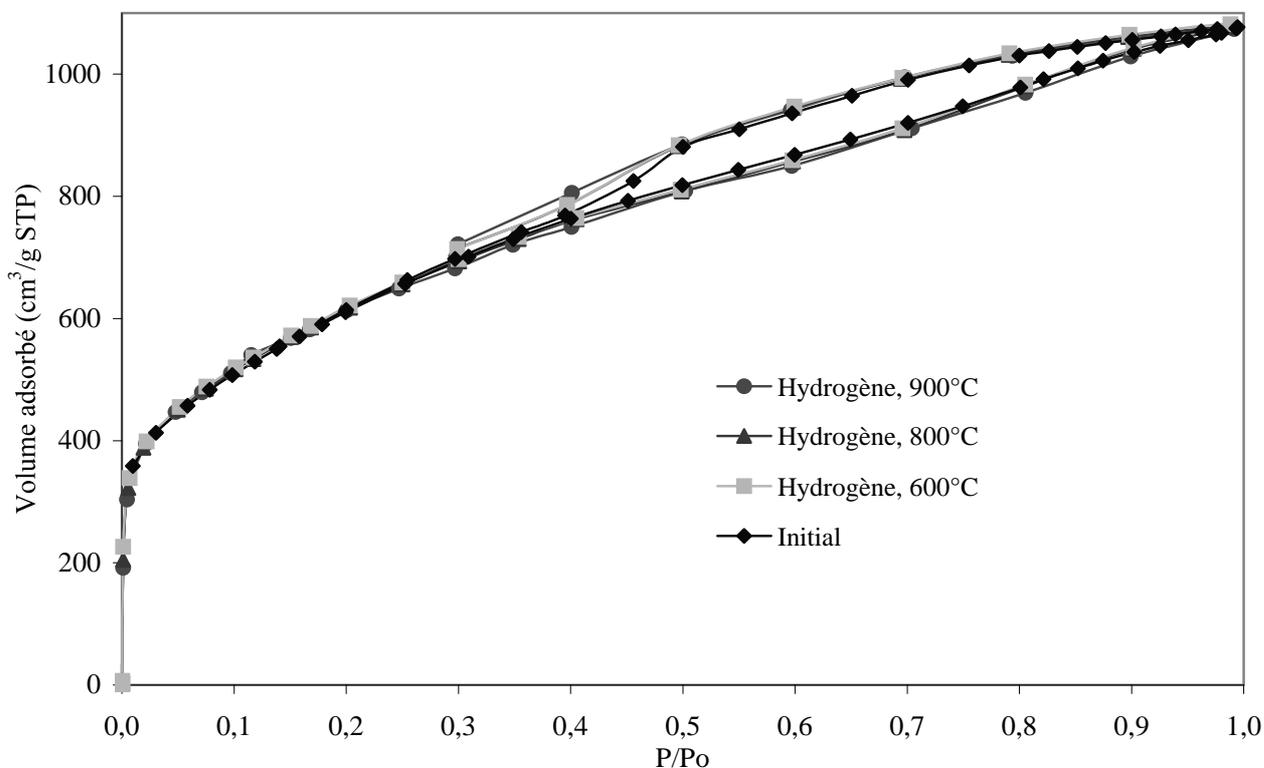


Figure IV-17 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du PICA initial et traité à 600°C, 800°C et 900°C sous hydrogène

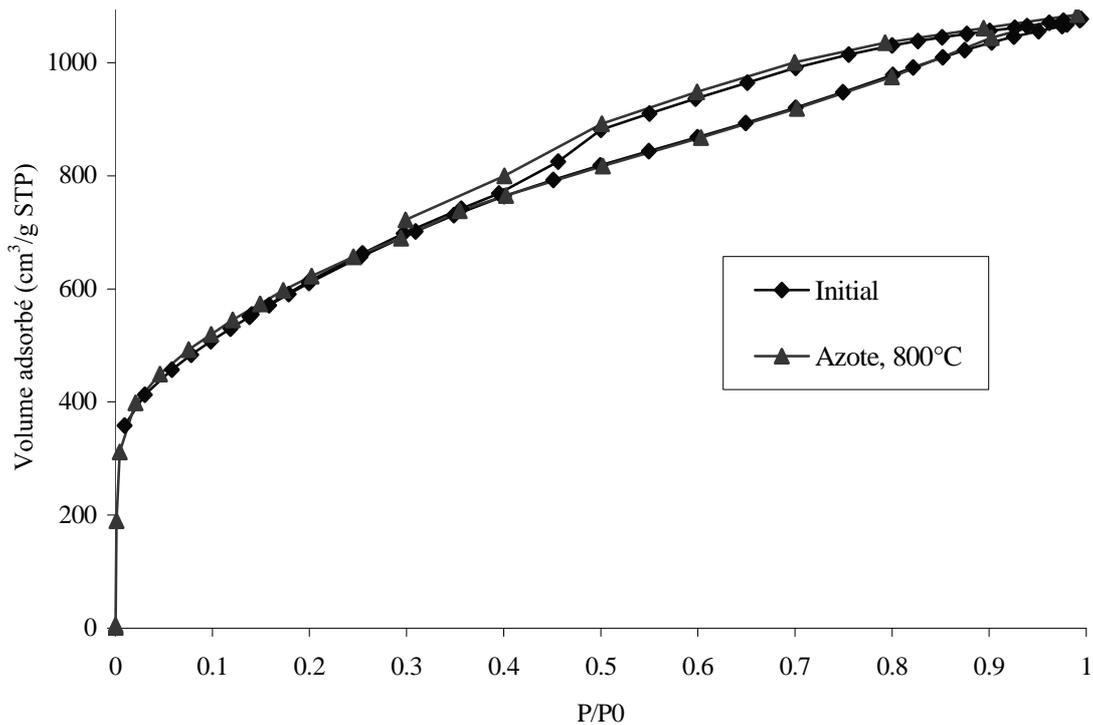


Figure IV-18 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du PICA initial et du PICA traité à 800°C sous azote

La conductivité électrique du PICA traité sous hydrogène ne varie pas de la même façon que pour les autres carbones (figure IV-19). On peut donc supposer que cette différence de comportement trouve son origine dans le traitement réalisé par PICA. Seules les analyses de la fonctionnalité de surface peuvent permettre de trancher clairement sur le type de traitement.

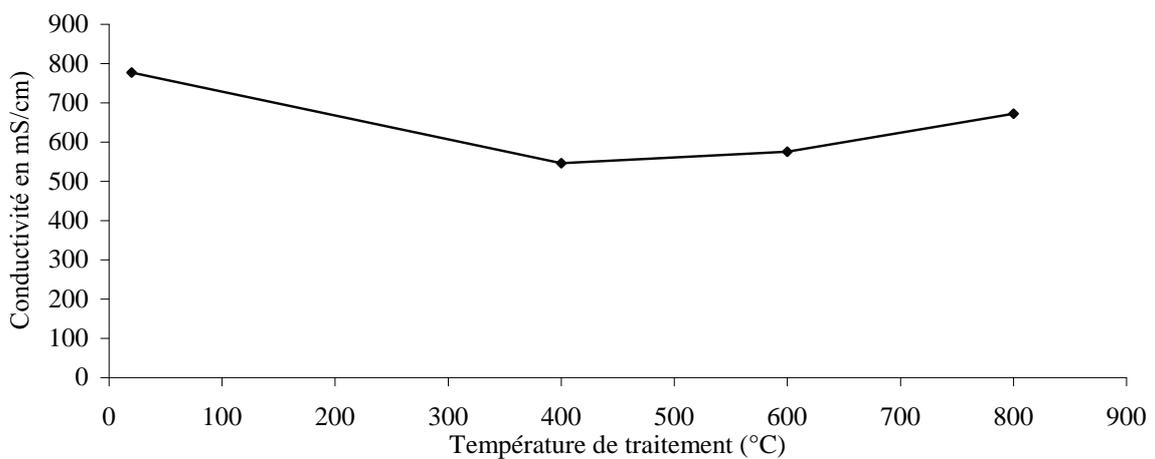


Figure IV-19 : Conductivité électrique du PICA traité sous hydrogène à différentes températures

1-3-2 Caractérisation de la fonctionnalité de surface du PICA traité sous hydrogène et sous gaz inerte

Comme pour les deux autres carbones activés, le pH évolue vers la neutralité après un traitement sous hydrogène ou sous azote (figure IV-20). A la différence des deux autres carbones, le taux d'oxygène ne diminue pas sensiblement avec les traitements thermiques (figure IV-21).

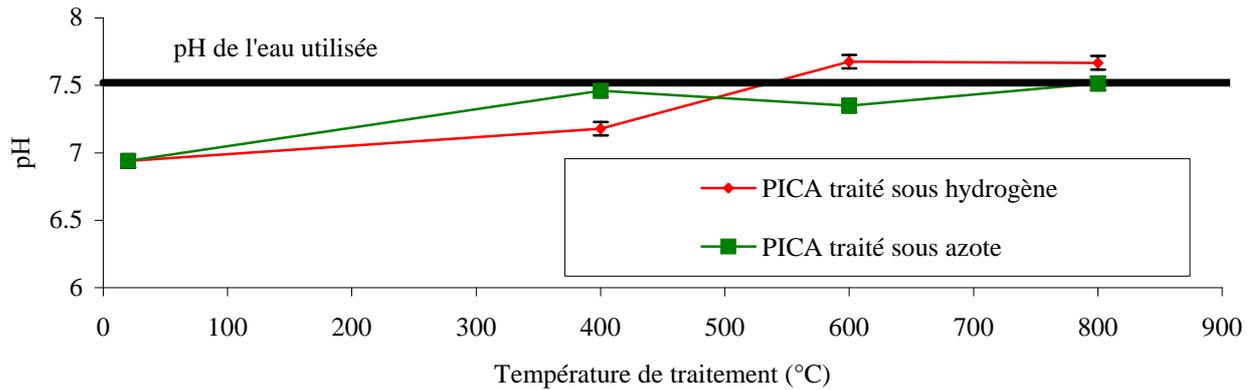


Figure IV-20 : Evolution de la valeur du pH dans l'eau avec la température de traitement du PICA sous hydrogène ou sous azote

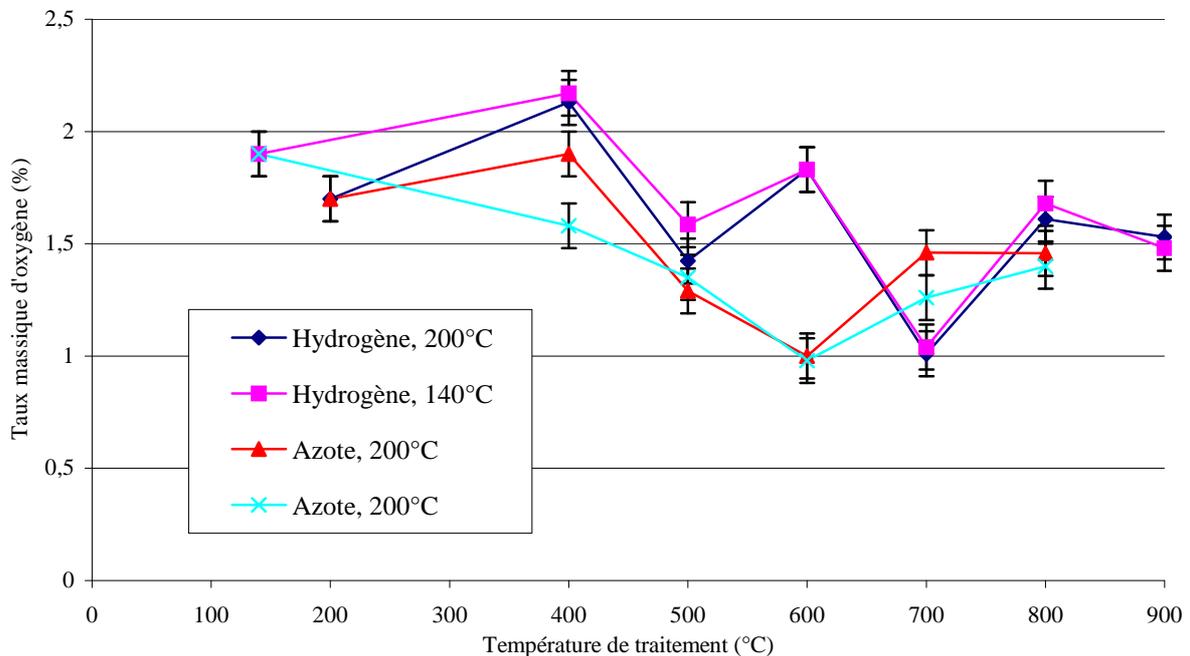


Figure IV-21 : Evolution du taux d'oxygène du PICA en fonction de la température de traitement sous hydrogène ou sous azote. Suivant les cas, les échantillons ont été dégazés à 140°C ou 200°C avant scellement.

La réduction du taux d'oxygène en surface par traitements sous azote ou sous hydrogène à 700°C est beaucoup moins sensible que pour les deux autres types de carbones (tableau IV-4).

Traitement et température	Taux atomique d'oxygène
Initial	2,2%
700°C N ₂	1,8%
700°C H ₂	1,4%

Tableau IV-4 : Taux d'oxygène déterminé par XPS pour le PICA initial et traité à 700°C sous azote ou sous hydrogène

En outre, les spectres O1s du PICA initial et du PICA traité sous hydrogène ou sous azote présentent les mêmes contributions, à la différence qu'il n'y a pas d'eau adsorbée pour l'échantillon traité à 700°C sous hydrogène (figure IV-22). Tout ceci semble indiquer que le PICA a subi un traitement final sous atmosphère inerte à une température élevée.

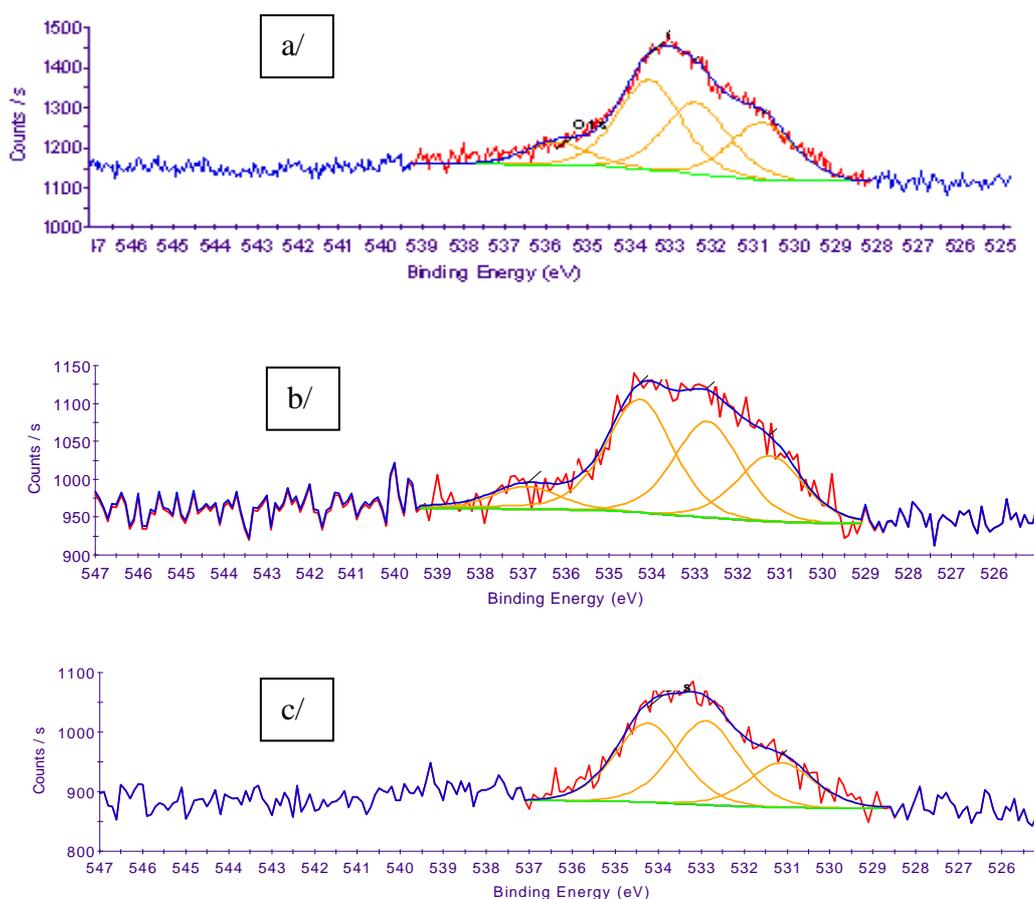


Figure IV-22 : Spectres XPS O1s du PICA initial (a/), du PICA traité sous azote à 700°C (b/) et sous hydrogène à 700°C (c/) (spectres non corrigés de l'effet de charge)

1-4 Conclusion

Les traitements thermiques sous atmosphère contrôlée permettent d'éliminer la majeure partie des groupes de surface d'un carbone activé. Le traitement sous hydrogène sature les sites actifs par des liaisons C-H et modifie ainsi la fonctionnalité de surface du Maxsorb et de l'OPTI qui perdent leur caractère hydrophile de façon irréversible. En revanche, le traitement sous azote ne permet d'éliminer la fonctionnalité de surface que provisoirement, car les sites actifs existent toujours. Dans le cas du PICA, le traitement thermique ne semble pas nécessaire.

Dans les conditions où ils ont été pratiqués, les traitements thermiques n'altèrent pas la porosité du carbone. Ils ont essentiellement pour effet de désactiver la surface.

2. Traitements d'oxydation des carbones activés

Une autre manière de démontrer que les groupes de surface ont des effets néfastes sur les performances électrochimiques serait d'en ajouter à un carbone qui en possède peu. Notre hypothèse est qu'ils constituent, dans les supercondensateurs, des sites de réactions redox certainement à l'origine de la dégradation de l'électrolyte. A cet effet, nous avons sélectionné deux traitements « aggravants » :

- L'oxydation directe du carbone activé par l'acide perchlorique. Nous avons choisi d'appliquer ce traitement à l'OPTI, car ce carbone contient assez peu d'oxygène dans son état initial.
- L'oxydation anodique du carbone activé. Un tel traitement permet en même temps d'oxyder le carbone et d'éliminer les impuretés métalliques, notamment présentes en quantité importante dans le carbone PICA. Ces impuretés, nous l'avons vu, sont certainement à l'origine de l'autodécharge importante pendant les premières heures de fonctionnement du supercondensateur.

2.1 Traitement de l'OPTI par l'acide perchlorique

L'OPTI a été introduit dans un ballon contenant 15mL d'acide perchlorique à 70% par gramme de carbone, et a été traité à reflux à 150°C pendant 4 heures sous agitation. La cinétique d'oxydation par l'acide perchlorique est lente bien qu'elle soit thermodynamiquement favorisée ($E^\circ(\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-)=1,388\text{V}$). Une fois traité, le carbone est rincé jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit stable. Il est finalement séché à l'étuve pendant une nuit

à 90°C. Dans les conditions décrites précédemment, on mesure un pH de 2,5. Le traitement par HClO₄ a donc permis d'introduire une quantité notable de groupes carboxyliques. L'analyse élémentaire montre que l'OPTI traité dans ces conditions contient un fort taux atomique d'oxygène (27%) et de chlore (4,2%). Ceci semble indiquer que des ions perchlorate ClO₄⁻ sont piégés dans le carbone. Les analyses XPS (figure IV-23 et tableau IV-5) confirment que la surface de l'OPTI a été oxydée et que des ions ClO₄⁻ sont piégés. Le signal O1s contient trois contributions dues à l'eau (535,7eV), aux acides carboxyliques (533,3eV) et à la liaison entre l'oxygène et le chlore (531,4eV). Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Lyubchik *et al.*²³¹ ainsi que par Alfarrà²³².

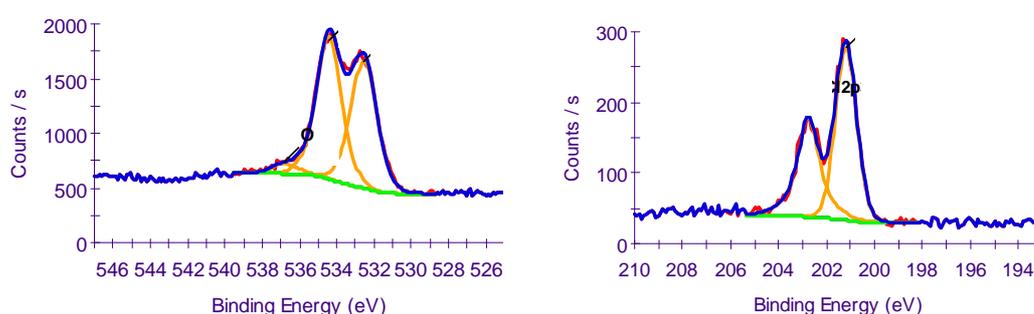


Figure IV-23 : Spectres XPS O1s et Cl2p de l'OPTI traité par l'acide perchlorique (spectres non corrigés de l'effet de charge)

L'analyse thermogravimétrique de l'OPTI traité par l'acide perchlorique montre une perte de masse importante vers 100°C (figure IV-24) due à l'eau adsorbée sur des groupes hydrophiles de surface. En outre, la pente qui s'accroît à partir de 350°C traduit l'élimination des groupes de surface sous forme de CO et CO₂.

Élément	Energie (en eV)	Pourcentage atomique	Attribution
Cl2p1/2	200,1	1,2	ClO ₄ ⁻
Cl2p3/2	201,7		
O1s	531,4	7,1	ClO ₄ ⁻ et C-O
O1s	535,7	0,6	eau adsorbée
O1s	533,3	8,0	O-C=O
C1s	288,8	5,2	O-C=O
C1s	286,2	4,1	C-O et C=O
C1s	285,5	1,4	C-O
C1s	284,6	72,4	C-C et C-H

Tableau IV-5 : analyse XPS de l'OPTI traité par l'acide perchlorique et attribution des énergies mesurées aux différentes fonctions

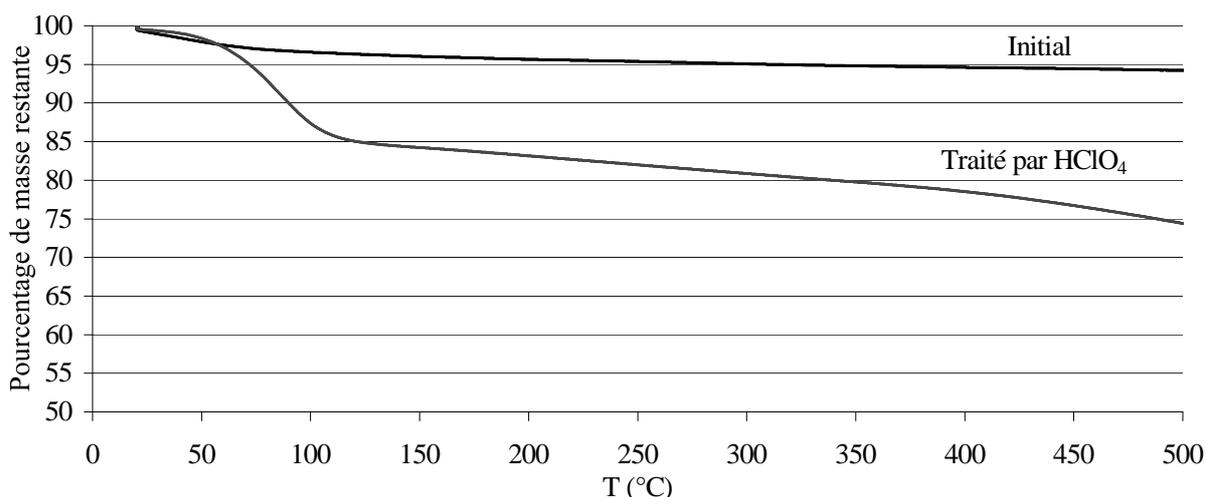
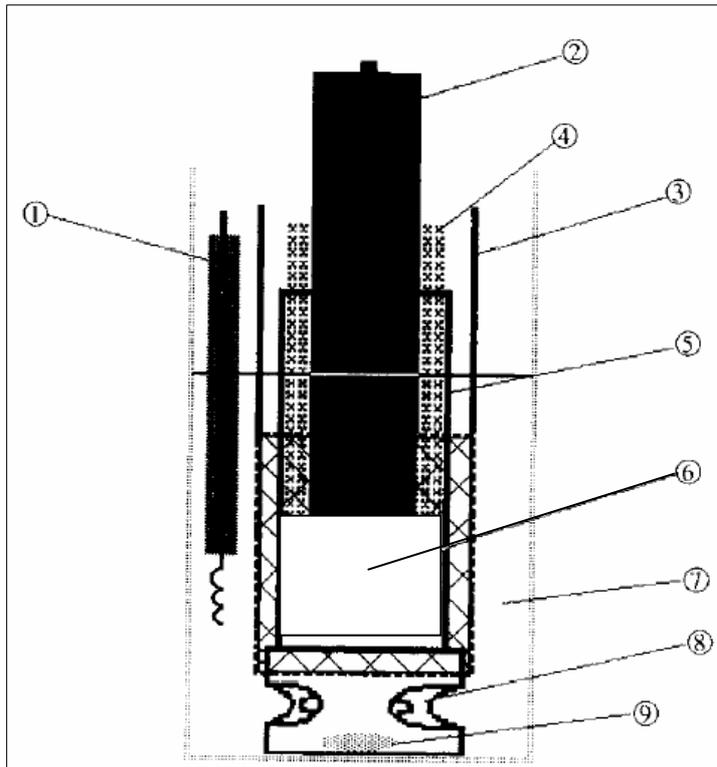


Figure IV-24 : ATG de l'OPTI initial et traité par l'acide perchlorique (montée en température de 2°C/mn sous argon)

2-2 Traitement du PICA par oxydation anodique

La polarisation anodique du carbone en milieu aqueux permet une oxydation ménagée^{233,234}. Le carbone pulvérulent est placé dans une cartouche en alumine poreuse et est pressé par un barreau de graphite servant de collecteur de courant (figure IV-25). L'ensemble est immergé dans de l'eau pure. On applique ensuite une tension de +5V entre le graphite (+) et une grille de platine placée autour de l'échantillon (-). Toutes les douze heures, la solution est prélevée, son pH et sa conductivité sont mesurés. Ensuite, la cellule est à nouveau immergée dans de l'eau pure puis polarisée pendant 12h, etc... Pendant les premières heures de l'expérience (premier prélèvement), la conductivité croît, car les cations contenus dans le PICA sont libérés en quantité importante dans la solution. Lorsque la quantité de métaux libérés devient faible, la conductivité diminue (figure IV-26). L'expérience est arrêtée lorsque la conductivité et le pH de la solution deviennent stables.

Comme ce traitement est relativement doux, la surface spécifique BET n'est pas modifiée²³⁴. L'analyse élémentaire montre que le taux d'oxygène a augmenté (3,1%), mais plus faiblement que le cas de l'utilisation de l'acide perchlorique²³⁴.



- 1 : électrode de référence
- 2 : collecteur de graphite
- 3 : électrode auxiliaire
- 4 : anneau de Téflon
- 5 : cartouche en alumine poreuse
- 6 : carbone activé
- 7 : eau distillée
- 8 : support en Téflon

Figure IV-25 : Montage utilisé pour effectuer l'oxydation anodique du carbone actif²³⁵

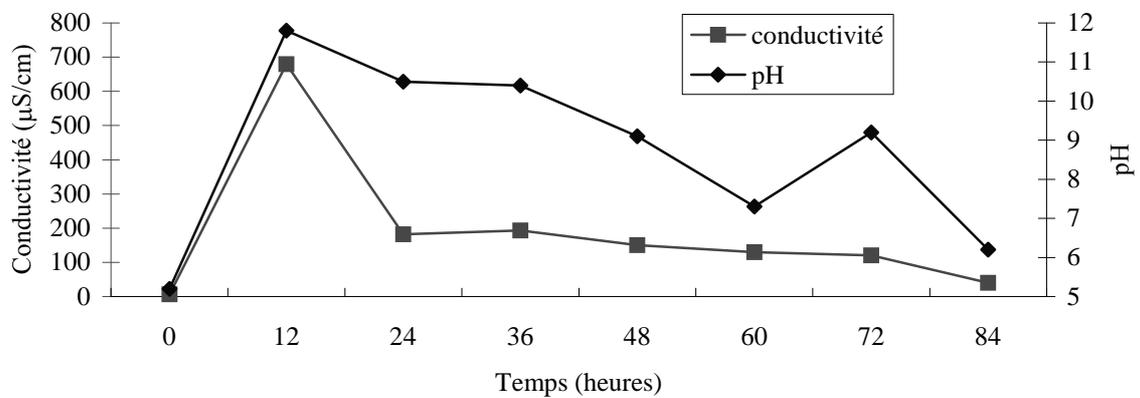


Figure IV-26 : Evolution de la conductivité électrique et du pH de la solution pendant la polarisation anodique du PICA

3. Etude du vieillissement de supercondensateurs fabriqués avec les carbones modifiés

Les carbones modifiés par les différents traitements présentés précédemment ont été testés dans des cellules de type coffee bag. Dans ce cas, les enductions n'ont pas été

effectuées de façon industrielle, en raison de la faible quantité de matière dont nous disposons. Pour cette raison, l'épaisseur de la couche d'enduction n'est pas aussi homogène que pour les carbones initiaux.

3-1 Supercondensateurs fabriqués à l'aide de Maxsorb traité sous atmosphère contrôlée

Avec le Maxsorb initial, nous avons noté une autodécharge élevée et une perte de capacitance importante que nous avons attribuées à la présence de groupes fonctionnels de surface. Afin de garder une texture poreuse comparable à celle du Maxsorb initial, nous avons choisi de faire nos tests électrochimiques sur les carbones traités à 500°C et à 700°C. Les figures IV-27 et IV-28 montrent respectivement les valeurs d'ESR et de capacitance déterminées pour différents temps de floating sur des supercondensateurs fabriqués avec le Maxsorb traité sous hydrogène ou sous azote. C'est le traitement sous hydrogène à 700°C qui semble le plus efficace : l'ESR n'augmente que légèrement au cours du floating et la capacitance diminue très peu.

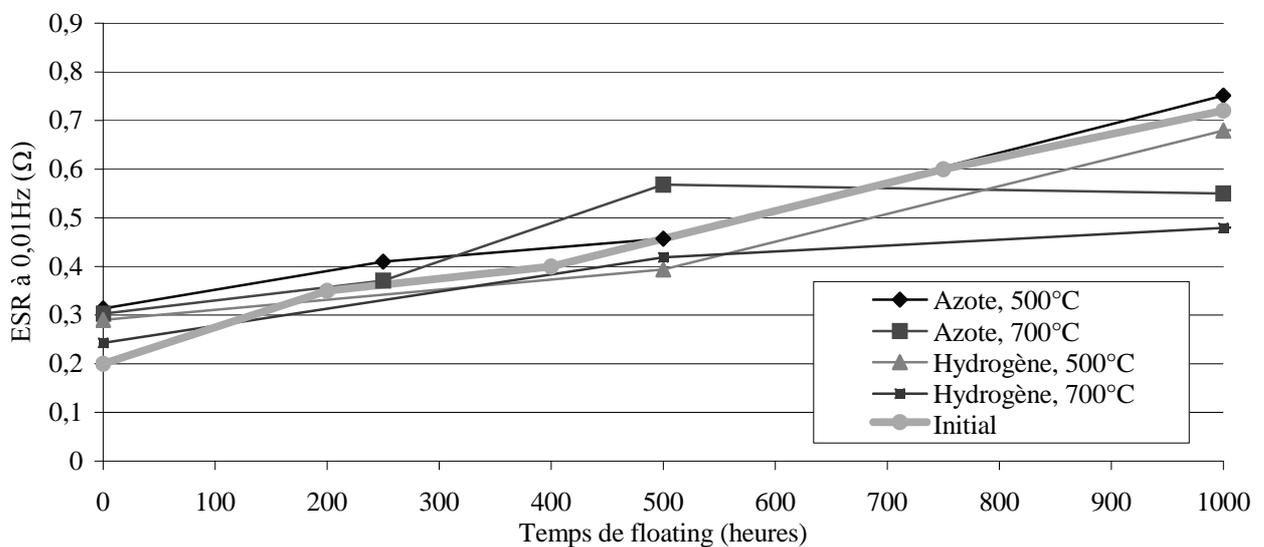


Figure IV-27 : Evolution de l'ESR en fonction du temps de floating de supercondensateurs à base de Maxsorb traité sous hydrogène ou sous azote à différentes températures

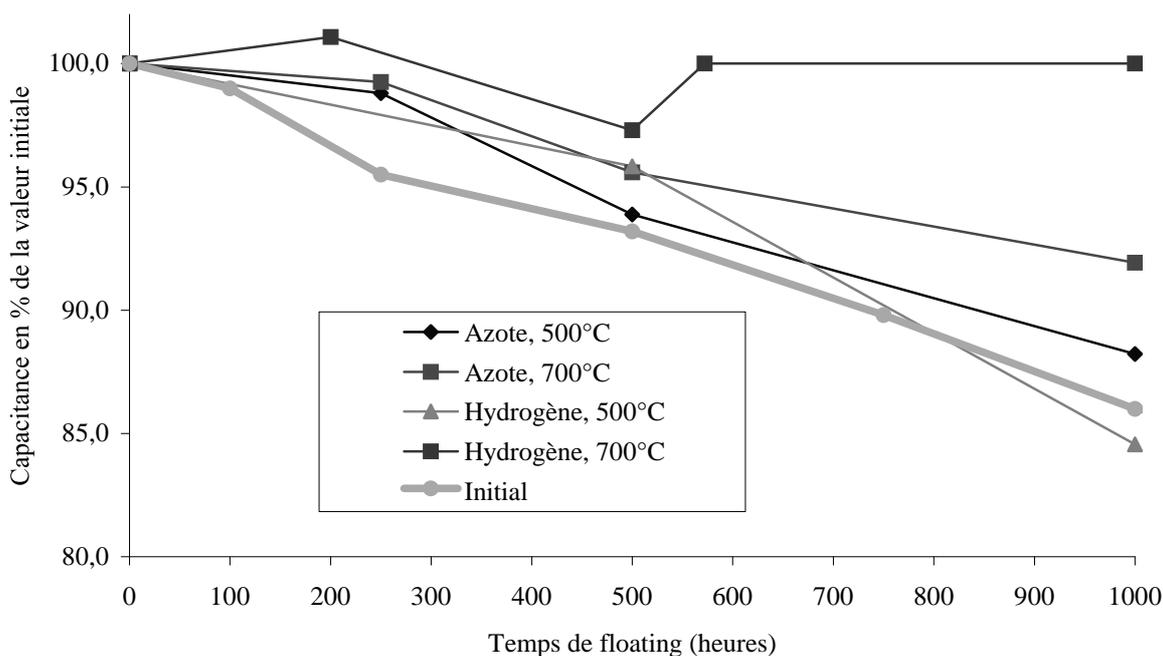


Figure IV-28 : Evolution de la capacitance en fonction du temps de floating de supercondensateurs à base de Maxsorb initial et de Maxsorb traité sous hydrogène ou sous azote à différentes températures

Notre hypothèse selon laquelle les groupes de surface sont en grande partie responsables de la détérioration des performances électrochimiques (augmentation de l'ESR, diminution de la capacitance) se trouve donc vérifiée. On note en effet que c'est avec les carbones traités à 700°C, c'est-à-dire appauvris en groupes fonctionnels oxygénés que les résultats sont les meilleurs. Le tableau IV-6 montre que ces traitements sous atmosphère contrôlée à 700°C sont également avantageux pour réduire l'autodécharge. L'avantage certain procuré par le traitement du Maxsorb à 700°C sous hydrogène peut tenir à deux raisons. Nous avons remarqué plus haut que ce carbone est plutôt hydrophobe ; il n'introduit donc que des traces d'eau, nuisible au bon fonctionnement de supercondensateurs en milieu organique. L'autre raison, si l'on compare les deux carbones traités à 700°C, tient à la quantité de sites actifs susceptibles de « catalyser » la décomposition de l'électrolyte. Le traitement à 700°C sous azote n'élimine pratiquement pas de sites actifs, alors que sous hydrogène de nombreux sites sont saturés sous forme de groupes C-H. En résumé, l'augmentation de l'ESR et la diminution de capacitance au cours du floating sont liées à une décomposition irréversible de l'électrolyte sur les sites actifs, ce qui a pour effet de diminuer la concentration d'ions entrant en jeu dans le phénomène de double couche et de bloquer une partie de la porosité.

Cependant, malgré le traitement sous hydrogène à 700°C, le vieillissement des supercondensateurs persiste, même s'il est fortement ralenti. Il se pourrait donc que la température de 700°C ne suffise pas pour totalement saturer les sites actifs par l'hydrogène. Il est évidemment possible d'envisager des températures plus élevées, mais au détriment de la conservation de la texture poreuse. Il faut en effet rappeler que nous avons choisi le compromis de 700°C, car c'est une température qui permet une bonne efficacité de l'hydrogène sur la fonctionnalité de surface sans altérer notablement la porosité.

Traitement et température de traitement	Valeur de la tension après 96h d'autodécharge initiale
Initial	1,16 V
Azote, 500°C	1,53 V
Azote, 700°C	1,81 V
Hydrogène, 500°C	1,56 V
Hydrogène, 700°C	1,69 V

Tableau IV-6 : Valeurs de la tension après 96h d'autodécharge initiale pour des supercondensateurs à base de Maxsorb traité dans différentes conditions. Le supercondensateur est chargé à 2,5V pendant 30mn puis la tension est mesurée pendant 96h en circuit ouvert.

Nous avons déjà évoqué précédemment les problèmes liés à l'usage de la CMC. Dans l'étude des brevets, nous avons vu que c'est un liant de plus en plus remis en cause par les industriels pour son utilisation dans les supercondensateurs. On préfère actuellement la remplacer par du PVDF ou du PTFE. Il semble que ces liants aient une inertie chimique plus importante sans que cela ait été clairement démontré. Nos observations effectuées par XPS nous ont conduit à suggérer une dissolution partielle de la CMC dans l'électrolyte. Dans ces conditions, il n'est donc pas étonnant que l'on observe une modification de la tenue mécanique des électrodes au cours du fonctionnement des supercondensateurs à base de liant cellulosique.

3-2 Supercondensateurs fabriqués à base d'OPTI soumis à différents traitements

Nous avons vu précédemment que, bien que l'OPTI soit globalement pauvre en oxygène, ce dernier est concentré sur la surface, et des traitements sous azote ou sous

hydrogène à 700°C permettent de l'éliminer une grande partie. Les figures IV-29 et IV-30 montrent les valeurs d'ESR de supercondensateurs à base d'OPTI traité sous hydrogène ou sous azote à différentes températures. Les traitements à 500°C ne permettent pas de réduire l'augmentation d'ESR avec le temps de floating. Cela n'a rien de surprenant car nous avons vu que cette température est trop faible pour modifier de manière sensible la fonctionnalité de surface. En revanche, on note que les meilleures performances (ESR quasi-constante indépendamment du temps de floating) sont obtenues à la suite des traitements à 700°C. A cette température, une grande partie des groupes de surface sont éliminés sans modification notable de la texture. Comme on pouvait s'y attendre, c'est le traitement sous hydrogène qui apporte les meilleurs résultats. Curieusement, lorsque la température atteint 900°C, l'ESR est plutôt plus élevée qu'à la suite d'un traitement à 700°C. Il n'y a pas d'explication aisée à ce phénomène, mais on peut cependant suggérer que cela puisse provenir d'une mauvaise enduction. En effet, à la suite du traitement à 900°C, le carbone activé ne contient plus d'oxygène et est donc très hydrophobe. Il se pourrait donc que la dispersion des différents constituants de l'électrode dans l'eau ne soit pas homogène. Cette interprétation est corroborée par les résultats de Qiao et *al.* qui ont montré que la facilité de fabrication d'électrodes en milieu aqueux dépend du type de groupes de surface¹²². Dans le cas d'un carbone privé de groupes de surface, on peut donc se demander si la mouillabilité est suffisante pour que la dispersion soit bonne. Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait faire le même test avec un autre liant (PTFE, PVDF ou polyimide).

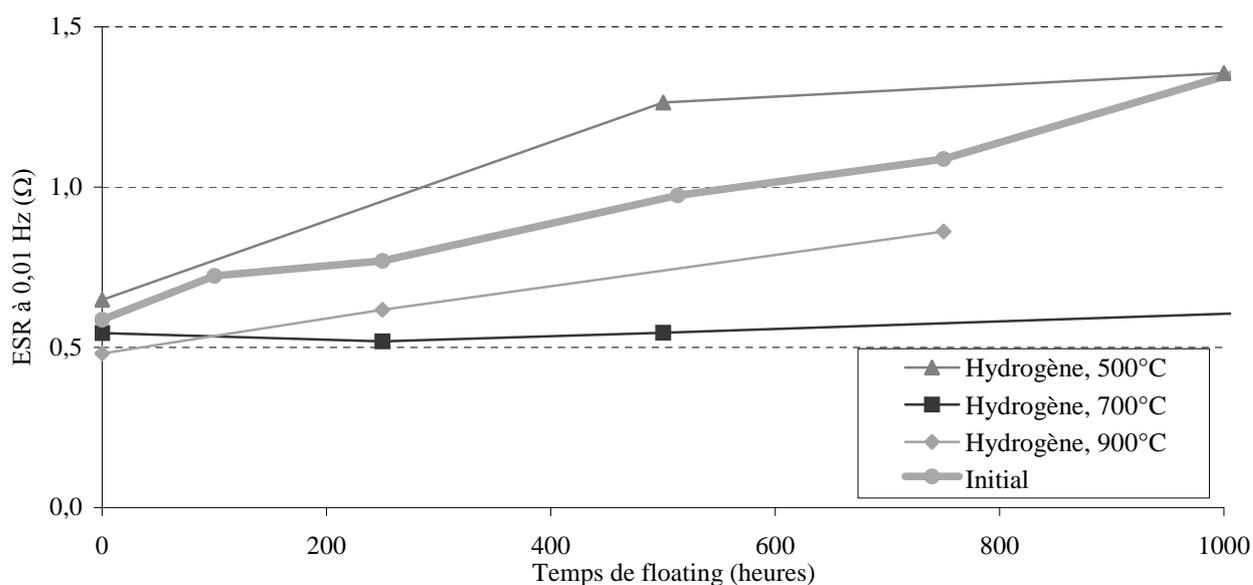


Figure IV-29 : Evolution de l'ESR de supercondensateurs à base d'OPTI traité sous hydrogène à différentes températures

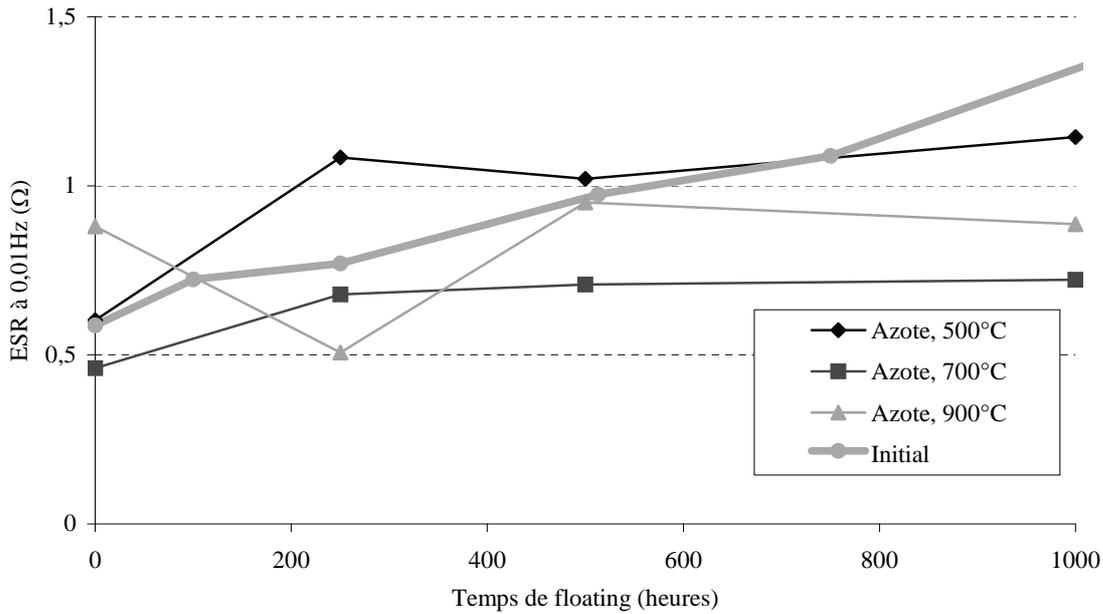


Figure IV-30 : Evolution de l'ESR de supercondensateurs à base d'OPTI traité sous azote à différentes températures

La capacitance des carbones traités par l'azote et par l'hydrogène est beaucoup plus stable que dans le cas du carbone initial, et ceci presque indépendamment de l'atmosphère et de la température, entre 500 et 900°C (figure IV-31).

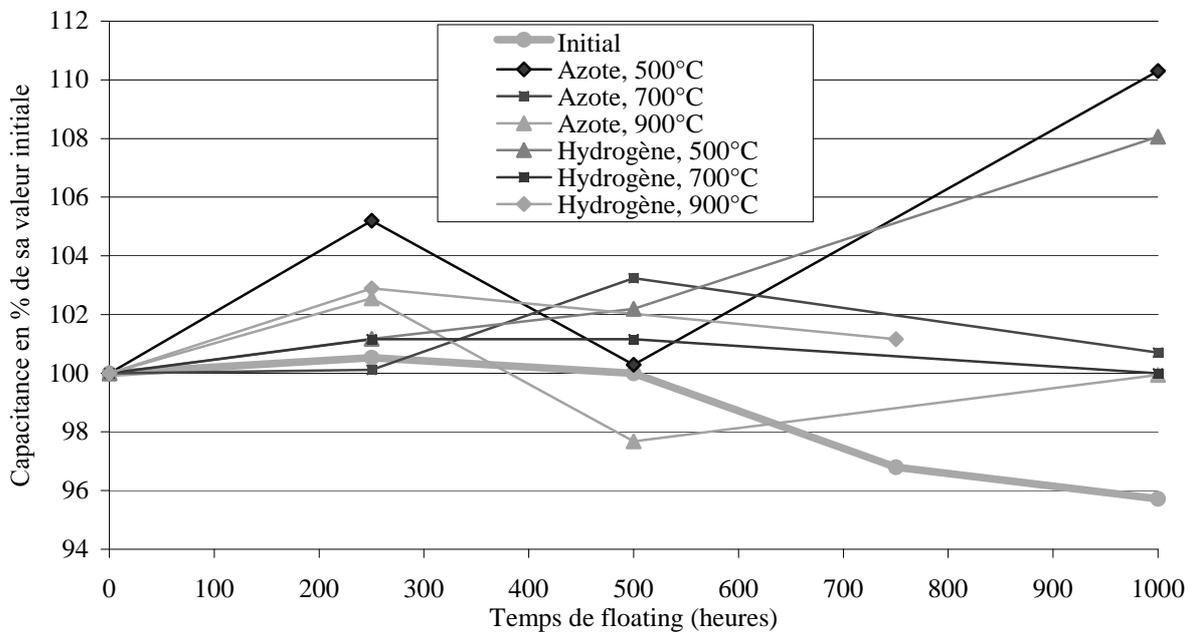


Figure IV-31 : Evolution de la capacitance de supercondensateurs à base d'OPTI traité sous hydrogène et sous azote

Globalement, les performances électrochimiques sont améliorées à la suite du traitement de l'OPTI sous hydrogène et sous azote à 700°C. Comme sa fonctionnalité de surface est moins développée que celle du Maxsorb, les améliorations sont moindres. D'ailleurs, l'autodécharge initiale de l'OPTI varie peu avec les traitements. Mais il faut rappeler que ce n'était pas un symptôme remarquable pour ce carbone.

Pour conforter nos interprétations, nous avons effectué l'expérience inverse, en créant une fonctionnalité supplémentaire sur l'OPTI par oxydation en milieu perchlorique. Les figures IV-32 et IV-33 montrent respectivement, que l'ESR augmente notablement avec le temps de floating et que la capacitance diminue. La preuve est donc définitivement apportée que les groupes carboxyliques de surface sont responsables de la détérioration des performances de supercondensateurs au cours du fonctionnement. De plus, l'autodécharge est très importante : au bout de 96h après une charge à 2,5V, la tension n'est plus que de 0,94V. Comme l'autodécharge persiste au cours du vieillissement, on peut penser que les ions ClO_4^- constituent une navette électrochimique réversible.

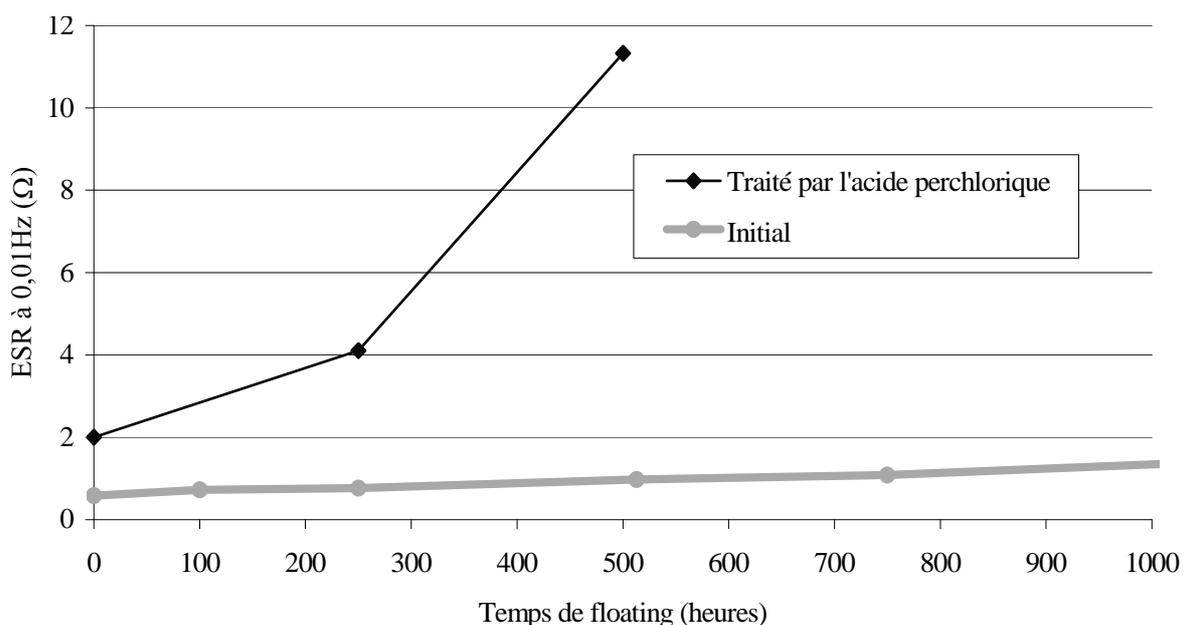


Figure IV-32 : Evolution de l'ESR de l'OPTI et de l'OPTI traité par l'acide perchlorique

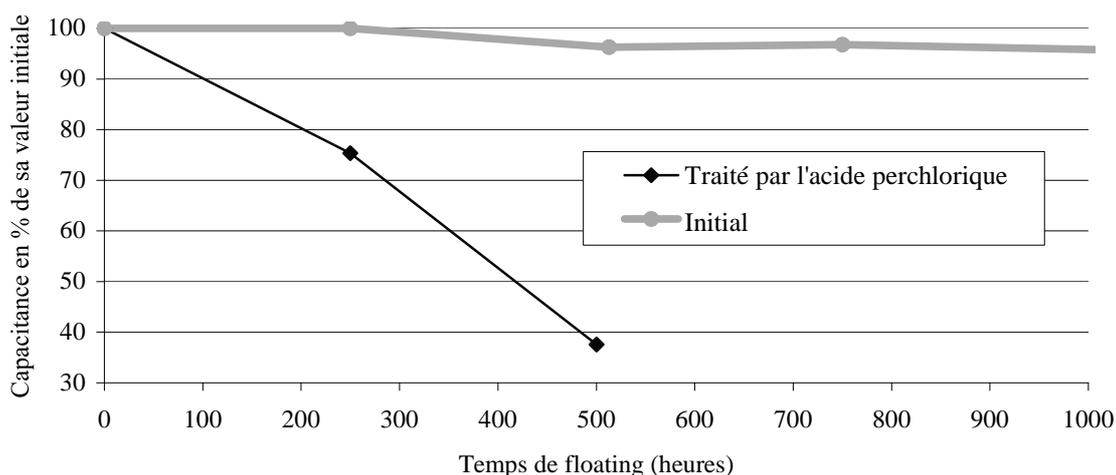


Figure IV-33 : Evolution de la capacitance de l'OPTI et de l'OPTI traité par l'acide perchlorique

3-3 Supercondensateurs fabriqués à base de PICA soumis à différents traitements

Nous avons montré que le PICA a très certainement subi un traitement final sous azote à haute température. Donc, suite à nos traitements sous azote à 500°C, 700°C ou à 900°C, les évolutions de capacitance et de résistance en fonction du temps de floating sont les mêmes que celles obtenues pour le carbone initial. Lorsque le traitement est effectué sous hydrogène, on note une légère diminution de l'autodécharge initiale (tableau IV-7). Il semble donc que les groupes résiduels éliminés par ce traitement puissent être à l'origine d'une partie de l'autodécharge.

Traitement et température de traitement	Valeur de la tension après 96h d'autodécharge initiale
Initial	1,35 V
Azote, 500°C	1,40 V
Azote, 700°C	1,50 V
Hydrogène, 500°C	1,36 V
Hydrogène, 700°C	1,68 V

Tableau IV-7 : Valeurs de la tension après 96h en circuit ouvert pour des supercondensateurs à base de PICA traité dans différentes conditions

Il faut cependant rappeler que l'une des origines très probable de l'autodécharge du PICA est la présence d'une grande quantité d'impuretés métalliques pouvant migrer entre

l'électrode positive et l'électrode négative (navettes électrochimiques). Le traitement sous hydrogène n'est pas à même de permettre l'élimination de ces métaux du moins pas aux températures retenues. C'est pourquoi, nous proposons d'extraire une partie des métaux par polarisation anodique en milieu aqueux. Comme le montre le tableau IV-8, la quantité de métaux diminue de façon importante. Seul le phosphore reste en quantité importante, et ce, en raison du fait qu'il fait partie intégrante de la structure. La contre-partie non désirable de cette expérience est d'introduire 3,1% massique d'oxygène.

Elément	Ca	Si	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Ba	P
Taux (ppm) avant traitement	264	72	53	61	29	18	24	7	23	818
Taux (ppm) après traitement par oxydation anodique	5	47	25	3	<1	1	<1	2	<1	708

Tableau IV-8 : Analyse par fluorescence X du PICA et du PICA traité par oxydation anodique

Les figures IV-34 et IV-35 montrent respectivement que la résistance à basse fréquence augmente et que la capacitance diminue après le traitement d'oxydation anodique. Les résultats observés suite au traitement par l'acide perchlorique se trouvent donc confirmés. L'introduction de groupes oxygénés en surface du carbone activé est donc néfaste pour garder de bonnes performances au cours du fonctionnement des supercondensateurs. De plus, l'autodécharge est plus importante (elle passe de 2,5V à 1,20V après 96 heures de circuit ouvert) que pour le carbone initial malgré l'absence de métaux. On peut donc affirmer que les groupes oxygénés de surface contribuent plus à l'autodécharge que les impuretés métalliques présentes dans le carbone activé.

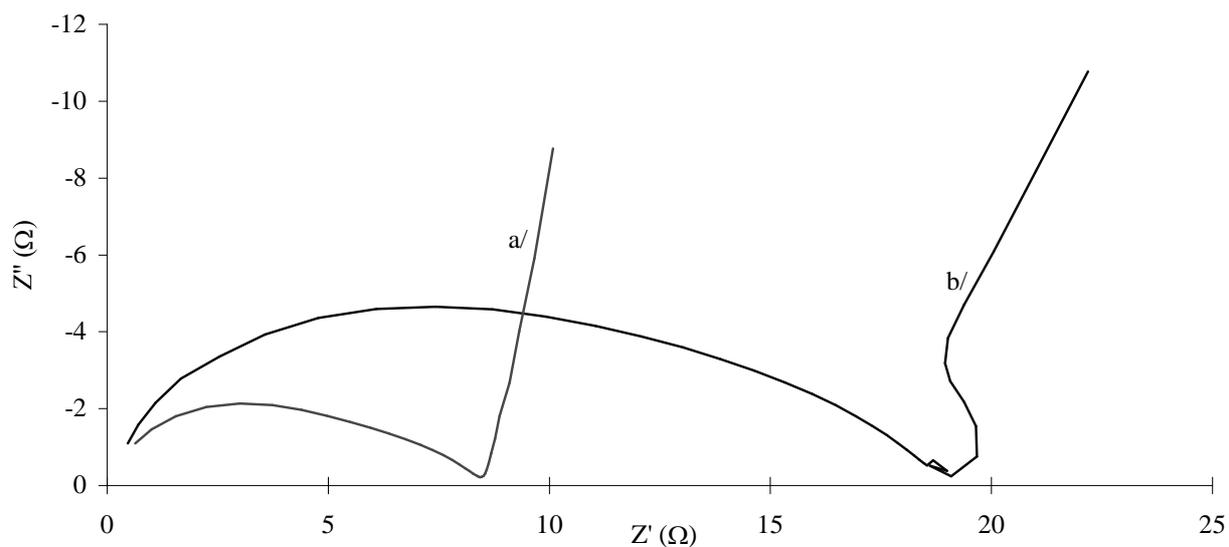


Figure IV-34 : Spectroscopie d'impédance d'un supercondensateur à base de PICA traité par polarisation anodique : a/ sans floating ; b/ après 250h de floating

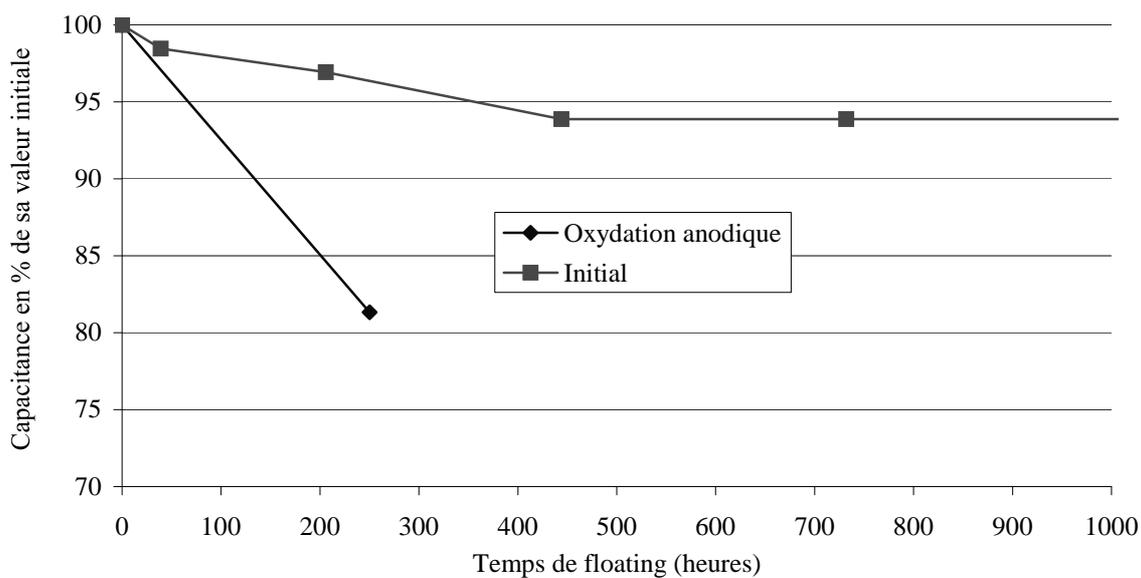


Figure IV-35 : Evolution de la capacitance du PICA et du PICA traité par polarisation anodique avec le temps de floating

Afin de nous affranchir des effets néfastes des groupes oxygénés introduits par le traitement anodique, nous avons traité sous hydrogène à 700°C ce même carbone ayant subi l'oxydation anodique. Le taux d'oxygène passe à 1,5% suite à ce traitement. Les valeurs de taux de métaux déterminées par fluorescence X (tableau IV-8) montrent que ce double traitement a permis de réduire de façon très importante les impuretés métalliques dans le

PICA. Un test d'autodécharge a ensuite été réalisé sur un supercondensateur fabriqué avec ce carbone traité par oxydation anodique puis sous hydrogène (figure IV-36). On remarque que le profil d'autodécharge devient très ressemblant à celui de l'OPTI. Les impuretés métalliques jouent donc un rôle essentiel dans le processus d'autodécharge des supercondensateurs. D'autre part, l'élimination de l'oxygène permet de réduire l'autodécharge de façon appréciable. On peut donc en conclure que l'oxygène, et plus précisément les groupes de surface, joue un rôle prépondérant dans l'autodécharge, ce qui est en accord avec la littérature¹²⁵.

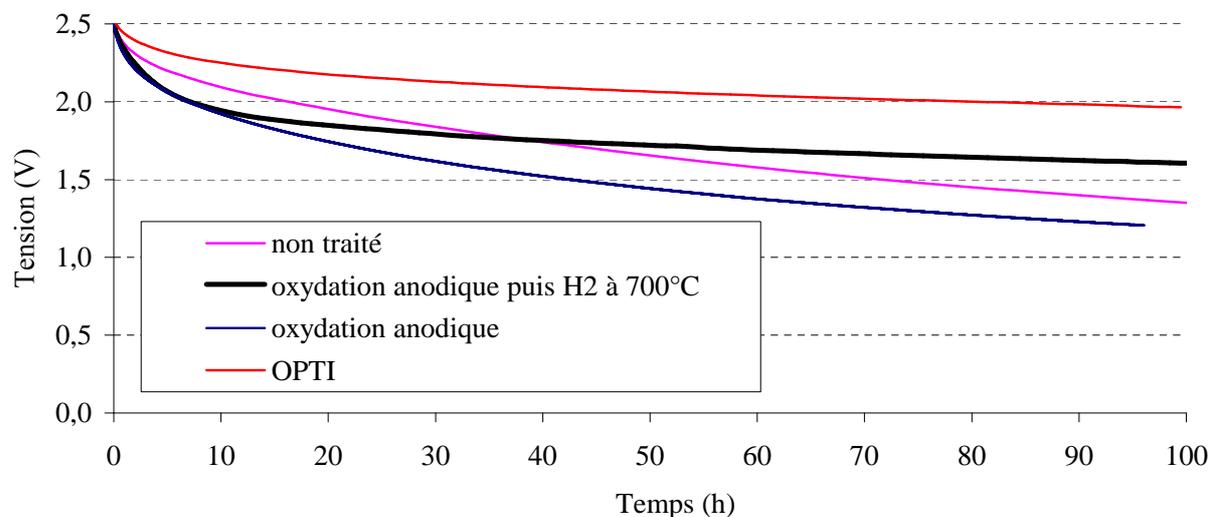


Figure IV-36 : Profil d'autodécharge initiale du carbone PICA non traité, traité par oxydation anodique et par « double traitement », et comparaison avec le profil de l'OPTI

4. Conclusion

Nous avons proposé des traitements adaptés qui permettent de réduire la concentration de groupes oxygénés de surface d'un carbone activé sans modifier notablement sa porosité. Le choix de la température pour effectuer ce traitement dépend évidemment de l'histoire thermique du matériau. Tenant compte que, pour des questions de mise en œuvre en milieu aqueux, il est préférable de ne pas rendre le carbone trop hydrophobe, une température de 700°C apparaît comme un bon compromis. Le traitement sous atmosphère d'hydrogène permet de réduire la surface active, vraisemblablement par création de liaisons type C-H en remplacement de groupes oxygénés C-O, C=O, COOH... Au contraire, sous azote, les groupes de surface sont simplement éliminés en laissant des sites actifs disponibles, qui se recombinaient avec l'oxygène lors d'une exposition à l'air des échantillons, ou plus

vraisemblablement qui entraînent la décomposition de l'électrolyte. On peut imaginer que des électrons localisés sur ces sites catalysent des réactions de décomposition radicalaire de l'électrolyte. Un deuxième avantage de ces traitements est de réduire le caractère hydrophile des carbones activés. Il est donc plus facile de déshydrater les électrodes après préparation. Ainsi la quantité d'eau résiduelle dans les supercondensateurs doit être plus faible, et la fenêtre de potentiel de fonctionnement se trouve élargie.

En augmentant la concentration de groupes de surface par oxydation à l'acide perchlorique, nous avons prouvé que les performances électrochimiques des supercondensateurs sont très mauvaises. En revanche, le traitement sous hydrogène à 700°C d'un carbone activé est une bonne solution pour accroître la durée de vie des supercondensateurs à électrolyte organique. Sachant qu'en général la quantité de sites actifs d'un carbone adsorbant dépend assez directement de sa surface spécifique, on comprend donc aisément pourquoi de nombreux auteurs ont prescrit ces dernières années de limiter la surface BET à environ à 1800m²/g¹⁶⁰ voire 1500m²/g^{158,162}.

En milieu électrolyte organique et dans les conditions de polarisation, il faut donc éviter toutes les causes possibles de catalyse de réactions redox. Suite à l'étude présentée dans cette partie, il est clair que les caractéristiques optimales attendues du matériau d'électrode sont une surface maximale accessible à l'électrolyte, mais aussi la plus inerte possible chimiquement. Il faut donc proscrire les impuretés cationiques ou anioniques, les groupes fonctionnels superficiels et les radicaux libres, toutes entités qui sont susceptibles de catalyser la décomposition de l'électrolyte sous tension et d'augmenter l'autodécharge.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre étude était de comprendre les raisons du vieillissement des supercondensateurs à base de carbones activés fonctionnant en milieu électrolytique organique. Les trois caractéristiques électrochimiques du vieillissement d'un supercondensateur suite à une longue période de fonctionnement à une tension élevée (2,5V) sont une augmentation de la résistance à basse fréquence, une diminution de la capacitance et de l'autodécharge. D'un point de vue macroscopique, des gaz se dégagent au cours du fonctionnement, la masse des électrodes augmente, et l'enduit de carbone activé peut se détacher du collecteur de courant.

Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que différentes optimisations des supercondensateurs à base de carbones activés ont été suggérées par les industriels, et différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer les problèmes rencontrés. En fait, tous les constituants du supercondensateur (le liant, le percolant électrique, le séparateur et le carbone activé lui-même) ont été mis en cause. Ces dernières années, la plupart des efforts de la recherche industrielle se sont portés sur la modification du carbone activé.

L'étude bibliographique des brevets a permis de dégager les paramètres importants à prendre en compte pour éviter un vieillissement trop important : la quantité d'eau dans tous les composants de l'élément, la texture poreuse et la fonctionnalité de surface du carbone, les impuretés du carbone utilisé ainsi que sa morphologie.

La caractérisation électrochimique de supercondensateurs SAFT, sur la base de trois carbones activés différents, a montré que le vieillissement était essentiellement attribuable au carbone activé. Suite à cette information, nous avons analysé la microtexture, la fonctionnalité de surface et la morphologie des trois carbones. Nous avons alors montré que la microtexture n'est pas un facteur pertinent pour expliquer la dégradation des caractéristiques électrochimiques, en remarquant toutefois que la quantité de sites actifs est proportionnelle à la surface spécifique. Nous avons également confirmé qu'il existe un compromis à trouver, entre la taille des grains c'est-à-dire la morphologie d'un carbone, la conductivité grain-grain et la tenue mécanique de l'enduit sur le collecteur. Au cours de toute l'étude qui a suivi, nous n'avons pas pris en compte ce paramètre, s'agissant d'un problème de formulation et d'élaboration, recherche laissée à la charge de l'industrie. Nous avons montré que la fonctionnalité de surface joue le rôle prépondérant dans les phénomènes de vieillissement.

Effectivement, les condensateurs à base des carbones les moins riches en groupes de surface ont une capacité qui diminue peu au cours du fonctionnement. Nous avons alors conclu que si cette fonctionnalité de surface joue un rôle important dans les phénomènes de vieillissement, nous devons nous attendre à ce qu'elle soit modifiée. Le fait que la capacitance diminue, que la résistance à basse fréquence augmente et que l'autodécharge soit plus faible après une certaine durée de fonctionnement, va dans le sens d'une dégradation de l'électrolyte activée par la fonctionnalité de surface. Enfin, nous avons incriminé l'autodécharge initiale importante du carbone d'origine végétale à la présence d'une quantité importante d'impuretés métalliques. La diminution de l'autodécharge de ce carbone au cours du fonctionnement est attribuable à la migration irréversible des cations métalliques de l'électrode positive vers l'électrode négative.

La troisième partie du manuscrit a été consacrée à fournir des preuves expérimentales de la dégradation de l'électrolyte. La spectroscopie de photoélectrons X a permis de montrer que des produits de décomposition se forment en surface des électrodes. Tant les analyses XPS, suite à des arrachages des couches superficielles des électrodes, que les mesures RMN ont confirmé la présence de produits de décomposition dans l'ensemble de la masse active. Tenant compte du fait que l'électrolyte est dégradé bien que la tension de fonctionnement (2,5V) des supercondensateurs soit très inférieure à sa fenêtre de potentiel, nous avons conclu que la fonctionnalité de surface (les groupes fonctionnels et les électrons localisés) est responsable de cette décomposition par des processus redox. La dégradation de l'électrolyte apparaît comme un phénomène central pour expliquer la chute de capacitance et l'augmentation de résistance à basse fréquence. Cette perte de performances électrochimiques résulte alors du blocage de certains pores réduisant la libre circulation des ions entrant en jeu dans la formation de la double couche. De plus, le sodium provenant du liant, tout comme les autres métaux présents dans le carbone d'origine végétale, migrent vers l'électrode négative et précipitent probablement au sein des pores avec des anions provenant de la décomposition de l'électrolyte ou encore des ions RCOO^- provenant de la carboxyméthylcellulose. Cette migration permet d'expliquer la diminution de l'autodécharge après un certain temps de fonctionnement.

Pour conforter cette thèse de manière indiscutable, nous avons étudié le comportement électrochimique de supercondensateurs construits avec des carbones modifiés par des traitements spécifiques permettant d'adapter à volonté leur fonctionnalité de surface. Les traitements thermiques sous hydrogène ou sous azote à $T < 900^\circ\text{C}$ réduisent la fonctionnalité de surface sans affecter notablement la texture poreuse. L'utilisation des carbones traités sous

hydrogène dans des électrodes de supercondensateurs montre un vieillissement nettement moindre : la capacitance et la résistance sont quasiment constantes pour des carbones traités à 700°C sous hydrogène. Dans le cas des carbones traités thermiquement sous azote, l'élimination des groupes oxygénés libère des sites actifs qui sont ensuite susceptibles de réagir avec l'électrolyte et de le dégrader. Un traitement oxydant (acide perchlorique et polarisation anodique) produit un effet inverse au traitement sous hydrogène. Les caractéristiques électrochimiques du supercondensateur se détériorent rapidement en raison de la fonctionnalité de surface accrue.

Il est donc maintenant clair que la tendance actuelle consistant à utiliser des carbones de surface spécifique inférieure à 1500m²/g revient à limiter la concentration de groupes de surface ou d'électrons localisés. Leur présence est assez étroitement liée au degré d'organisation du matériau, c'est-à-dire plus ou moins sa surface spécifique.

Les gaz dégagés au cours du fonctionnement d'un supercondensateur contiennent notamment de l'hydrogène et de l'oxygène provenant de l'électrolyse de l'eau. Comme les carbones traités thermiquement sous hydrogène ou sous azote sont plutôt hydrophobes, il n'y a donc plus que le procédé de préparation de la pâte d'enduction qui puisse apporter de l'eau dans le milieu. Comme le dégazage doit être effectué en dessous de 140°C pour éviter la décomposition de la carboxyméthylcellulose, il est impossible de s'affranchir totalement de l'eau dans ces conditions, même si le carbone activé est plutôt hydrophobe. C'est pourquoi il serait intéressant de remplacer ce liant par du PVDF, un polyimide ou du PTFE. Cela permettrait certainement d'augmenter la tension d'utilisation du supercondensateur de façon importante, ce qui aurait pour effet d'accroître l'énergie et, du même coup, d'atteindre les valeurs de densités d'énergie demandées par l'U.S. D.O.E..

Nous avons vu que les supercondensateurs à base d'un carbone de surface spécifique élevée présentent une forte autodécharge, et ce, même suite à un traitement thermique. Il semble que la diffusion joue un rôle important dans ce phénomène, en permettant le retour à l'équilibre thermodynamique. Comme les pores de l'OPTI sont plus petits que ceux du Maxsorb, on peut penser que c'est la raison pour laquelle l'autodécharge est plus faible qu'avec le Maxsorb. Il serait donc intéressant d'effectuer une étude fondamentale du phénomène d'autodécharge en fonction de la taille des pores du carbone activé. A cet effet, les carbones préparés dans des gabarits (template) pourraient constituer de bons matériaux modèles.

Enfin, il serait intéressant de déterminer la concentration d'électrons localisés dans les carbones traités par l'azote ou par l'hydrogène en vue de vérifier leur influence sur les

caractéristiques électrochimiques des supercondensateurs. Pour avoir un sens, cette étude devrait être conduite sur une électrode formulée.

Pour conclure définitivement, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'une étude fondamentale entreprise dans ce domaine démontre le rôle déterminant joué par la fonctionnalité de surface des carbones activés dans le vieillissement des supercondensateurs, et propose des solutions industriellement viables pour le réduire de manière notable.

ANNEXES

Annexe I : étude de matériaux carbonés par spectroscopie de photoélectrons X

A-I-1 Principe de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de la surface d'un matériau. Par le terme « surface », on entend une profondeur de l'ordre de 5nm au maximum pour un matériau désorganisé (pour un matériau carboné, plus l'organisation est importante, plus la profondeur d'échappement est faible). L'XPS peut donc nous donner des renseignements sur les espèces présentes en surface du matériau et le type de liaisons mises en jeu.

Le principe de l'XPS est basé sur le bombardement des atomes par des photons d'énergie connue et suffisante pour extraire des électrons des niveaux de cœur. La source X que nous avons utilisée pour effectuer les analyses a une énergie de 1486,6eV (source aluminium).

L'énergie de liaison de l'électron est calculée par la relation suivante :

$$E_b = h\nu - E_c - \Phi$$

avec E_b l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, $h\nu$ l'énergie de la source, E_c l'énergie cinétique de l'électron à sa sortie de l'échantillon et Φ l'énergie d'extraction de l'électron.

L'énergie de liaison est caractéristique de l'atome et de ses proches voisins. Lorsque l'électron a quitté l'atome, ce dernier se retrouve dans un état métastable. Il revient à l'état fondamental par émission radiative (fluorescence) ou par transition Auger.

L'ensemble des caractérisations a été effectué avec un spectromètre de photoélectrons X de type VG ESCALAB 250 (VG Scientific). Le diamètre de la surface explorée par le faisceau incident est de 150 μ m.

Les spectres obtenus ont été déconvolués en prenant le pic du carbone correspondant aux liaisons C-C et C-H à 284,6eV comme référence.

A-I-2 Application de l'XPS aux carbones activés

Nous avons vu que les carbones activés sont essentiellement constitués de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. L'XPS ne pouvant étudier ce dernier élément, l'étude a été focalisée sur les pics C1s du carbone et O1s de l'oxygène.

Le pic total correspondant au carbone dans l'état C1s comprend les contributions du plasmon et des différentes liaisons du carbone avec un autre élément (figure A-1). Le pic des électrons $\pi-\pi^*$ (communément appelé pic « plasmon ») apparaît à une énergie supérieure de 6eV à celle du pic C-C (pic de référence). Il est généralement très large et doit son élargissement aux photoélectrons de plus faible énergie cinétique.

Les déconvolutions des pics ont été effectuées en prenant en compte les différentes contributions des hétéroatomes présents (N, O, P, ...) et leur taux. Par exemple, nous avons fait concorder les contributions de l'oxygène O1s avec les contributions des espèces C-O, C=O et O-C=O du pic du carbone C1s en les ajustant de telle sorte que :

$$\frac{\sum [O1s]}{[C-O] + [C=O] + 0,5[COO]} \rightarrow 1$$

Des exemples de spectres est C1s et O1s sont donnés respectivement en figures A-1 et A-2. Les attributions les pics déconvolués sont effectuées en fonction des valeurs des énergies. Les attributions les plus courantes et les énergies correspondantes aux pics C1s et O1s sont données respectivement dans les tableaux A-1 et A-2.

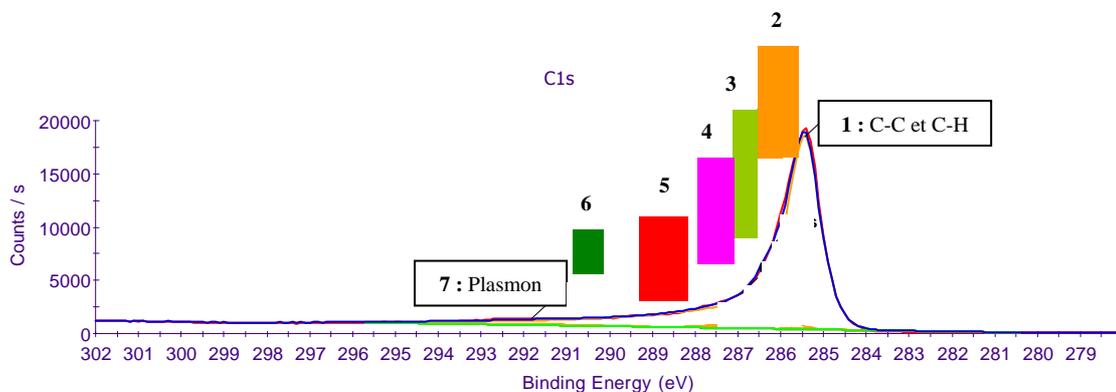


Figure A-1 : Exemple de déconvolution de spectre C1s et attributions des pics déconvolués (voir tableau A-1)

Pics	Energie (eV)	Type de liaison	Attribution
1	284,2-284,9	C-C et C-H	Structure carbonée, carbone graphitique
2	285,4-286,3	C-O	Liaisons phénoliques, alcooliques, éthers
3	286,3-287,5	C-N	Structures de types carbone-azote
4	287,2-287,9	C=O	Carbonyles et quinones
5	288,7-289,3	O-C=O	Liaisons de type carboxylique et ester
6	290,2-290,8	C=O/C=C	Carbonate, CO, électrons π dans des cycles
7	291,0-291,6	Transition $\pi-\pi^*$	Plasmon (ou transition due à la conjugaison)

Tableau A-1 : Attribution des différentes contributions dans le pic C1s en fonction des énergies^{236,237,238,239}

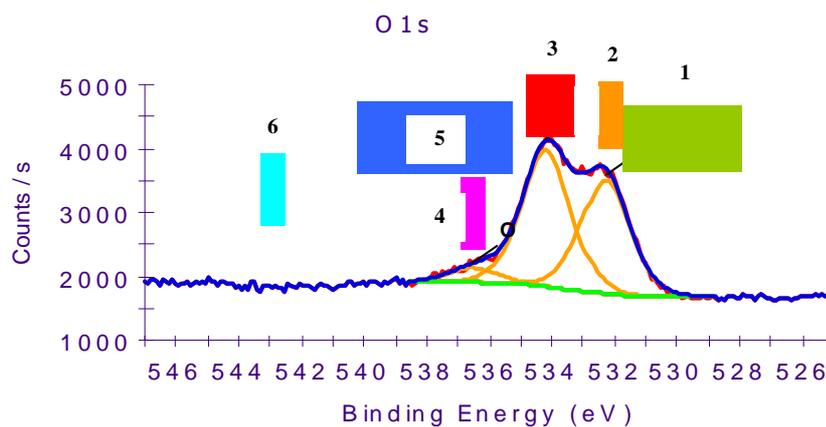


Figure A-2 : Exemple de déconvolution de spectre O1s et attributions des pics déconvolués (voir tableau A-2)

Pics	Energie (eV)	Type de liaison	Attribution
1	528-531,8	Oxygène sous forme d'anion (OH ⁻ , oxydes...)	Oxydes de métaux et hydroxydes de métaux
2	531,7-532,4	C=O	Double liaison carbone-oxygène sur le carbone
3	533,2-533,8	C-O	Oxygène simplement lié (éthers, phénol, cycles)
4	536,2-536,8	CO et CO ₂ adsorbé	
5	535-539,9	Eau adsorbée	L'énergie dépend du type de substrat adsorbant
6	543,1	O=O	Oxygène adsorbé sur une surface

Tableau A-2 : Attribution des différentes contributions dans le pic O1s en fonction des énergies de liaison^{240,241,242}

Comme nous venons de le voir, l'XPS permet de déterminer le type d'éléments et de liaisons chimiques présents en surface des matériaux. Pour avoir une idée correcte de la composition d'un matériau en volume, il faut qu'il soit homogène. L'XPS ne permet pas d'analyser l'hydrogène, ce qui peut présenter un inconvénient pour la caractérisation des carbones activés.

Annexe II : Etude de matériaux par résonance magnétique nucléaire en mode TRAPDOR et REDOR

A-II-1 Principe de la RMN et généralités

La RMN étudie les phénomènes d'absorption d'une onde radiofréquence par les noyaux des atomes d'un échantillon placé dans un champ magnétique intense. Dans le cas d'un spin nucléaire I , on associe un moment angulaire noté J dont la valeur associée est :

$$J = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

Les valeurs de I sont soit entières soit demi-entières.

Dans le cas du fluor ^{19}F , I vaut $1/2$. Dans le cas du sodium ^{23}Na et du bore ^{11}B , le spin est de $3/2$.

Le moment magnétique μ est défini alors par : $\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$ avec γ le rapport gyromagnétique du noyau.

Dans le cas d'un spin $1/2$, comme par exemple pour l'hydrogène ^1H ou le fluor ^{19}F , le moment magnétique de spin est assimilable à une aiguille aimantée dont l'orientation est quelconque en l'absence de champ magnétique.

Lors de l'application d'un champ magnétique B_0 , on assiste à une levée de dégénérescence d'énergie, et l'orientation des spins se fait de façon parallèle à B_0 (position la plus probable) ou antiparallèle à B_0 (position la moins probable).

La différence entre les deux niveaux d'énergie obtenue par la levée de dégénérescence (effet Zeeman) vaut :

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = h \cdot \nu$$

Chaque moment magnétique est soumis, sous l'effet du champ magnétique, à un couple défini par :

$$\vec{C} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}_0$$

Le moment magnétique résultant M (« aimantation » : somme de tous les moments magnétiques) précesse autour de B_0 avec une vitesse angulaire ω_L (figure A-3). Une transition entre deux niveaux d'énergie aura lieu pour une fréquence ν_0 dite fréquence de Larmor définie par : $\nu_0 = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$ (pour un spin I , il existe $2I+1$ niveaux d'énergie).

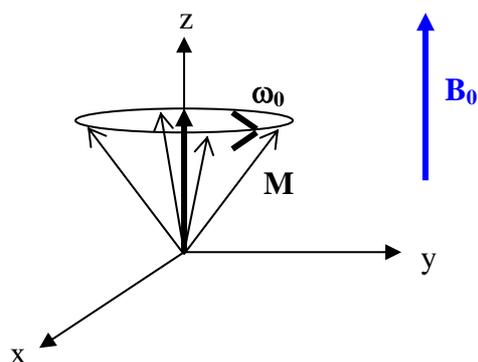


Figure A-3 : Représentation schématique du moment magnétique résultant et de sa précession autour de B_0

L'intensité de l'aimantation est proportionnelle à l'excès de population du niveau bas (le plus probable). Les populations relatives des niveaux d'énergie haut et bas sont données par une distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

Cependant, la différence de population est très faible, ce qui implique des aimantations également très faibles. D'autre part, les électrons qui gravitent autour d'un noyau perturbé par le champ magnétique B_0 écrantent ce noyau du champ magnétique (de l'ordre du ppm). Ceci implique que des noyaux qui sont dans des environnements structuraux différents vont voir des champs magnétiques différents d'un point de vue local. Cet effet d'écran implique donc un nouveau champ magnétique B , et *a fortiori* une nouvelle fréquence ν , définie par :

$$B = B_0 \cdot (1 - \sigma)$$

$$\nu = \gamma \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma) / 2\pi$$

σ étant le coefficient d'écran. A partir de la mesure de σ , on peut donc définir un déplacement chimique δ en ppm :

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu - \nu_{\text{référence}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

En pratique, une expérience RMN se déroule en trois étapes :

1. mise en place de l'échantillon dans le champ constant B_0
2. génération d'un champ magnétique alternatif B_1 (orthogonal à B_0) permettant une perturbation par une irradiation radiofréquence pulsée tel que $\Delta E = h \cdot \nu$
3. détection et enregistrement de la réponse du système après la perturbation (signal de précession libre, dans le domaine temporel) puis transformée de Fourier pour obtenir un spectre dans le domaine fréquentiel.

A-II-2 Interactions dans un matériau et perturbation des niveaux Zeeman

Le couplage des moments magnétiques de spin μ avec le champ magnétique B_0 est décrit par un hamiltonien ($H_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$). L'hamiltonien total du système est constitué de deux parties, l'une statique et l'autre fluctuante nulle en moyenne. La partie statique dépend de l'orientation du matériau dans le champ magnétique et donne la forme aux spectres (informations structurales). La partie fluctuante relate les phénomènes de relaxation et donne donc des informations sur la dynamique du système.

L'hamiltonien du système peut s'écrire comme étant la somme de différentes interactions et prend la forme suivante :

$$H = H_z + H_d + H_{cs} + H_{sc} + H_q$$

H_d : hamiltonien dipolaire représentant l'interaction entre les différents dipôles magnétiques que constitue chaque spin, dépendant de γ . Il est indépendant du champ magnétique appliqué et est proportionnel à $1/r^3$ (r étant la distance entre les spins nucléaires).

H_{cs} : hamiltonien dit « de déplacement chimique » représentant l'écrantage du champ principal. Il est linéairement dépendant du champ magnétique utilisé. Il est sensible aux électrons environnants, à la géométrie du système et à la nature des noyaux présents autour du noyau étudié.

H_{sc} : hamiltonien de couplage scalaire. Il représente une part très faible de l'hamiltonien total. Il correspond à un couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison.

H_q : hamiltonien quadripolaire. Il n'existe qu'à la condition que le spin magnétique soit strictement supérieur à 1/2 (cas de distribution de charge non sphérique si $I > 1/2$). Dans ce cas, le moment quadripolaire électrique interagit avec le gradient de champ électrique existant autour du noyau (anisotropie de la distribution de charge).

L'interaction quadripolaire est généralement dominante lorsqu'elle existe. Elle a pour effet de modifier la forme des raies et dépend fortement de la symétrie du site de l'atome considéré.

Cette interaction est traitée par une théorie des perturbations, donnant lieu à :

1. la contribution du premier ordre est indépendante du champ et implique un effet nul pour la raie centrale (figure A-4).
2. l'effet de deuxième ordre est inversement proportionnel au champ et implique un élargissement de la raie centrale $1/2 \leftrightarrow -1/2$ (figure A-4).

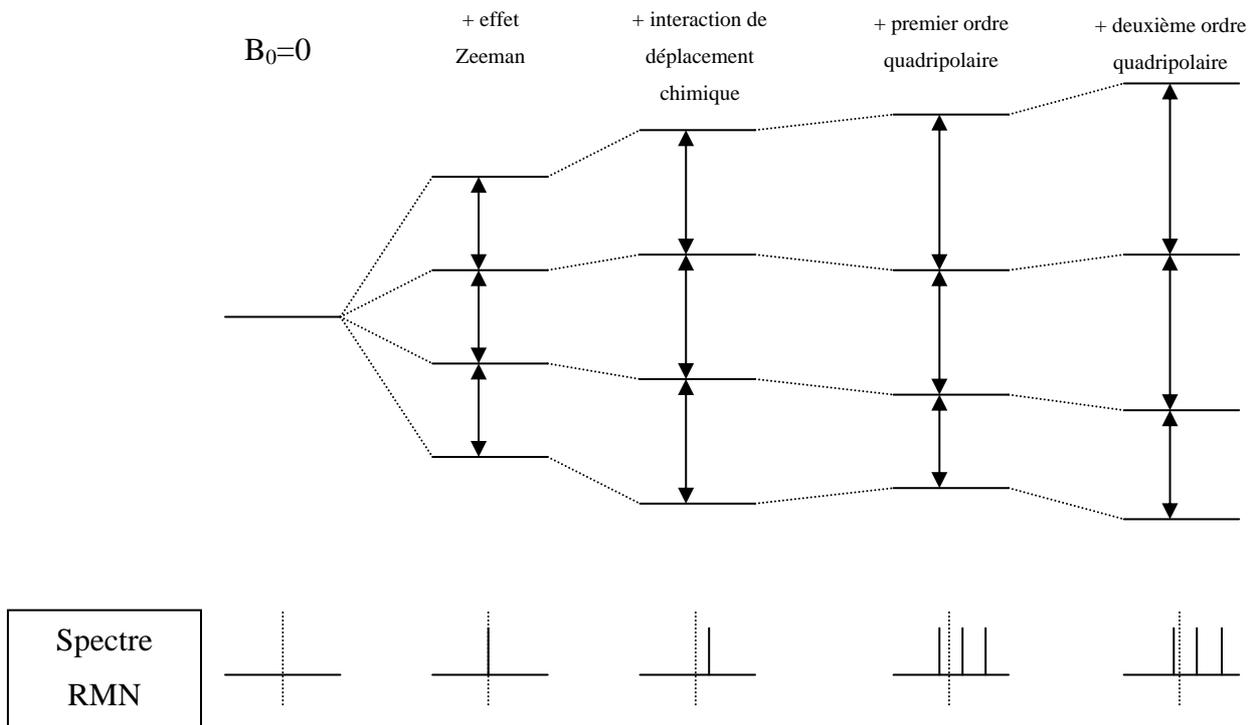


Figure A-4 : Effet des différentes interactions sur le spectre RMN

En tenant compte des différentes interactions présentes dans un matériau, il apparaît que le spectre RMN d'un solide inorganique présente, en général, des raies larges. Pour réduire la largeur des raies, on peut faire tourner très rapidement l'échantillon autour d'un axe incliné à 54.7° par rapport au champ principal, dit « angle magique » (méthode MAS ou Magic Angle Spinning). Faire tourner l'échantillon à l'angle magique permet de réduire les interactions quadripolaires lorsqu'elles existent, et de moyenniser les interactions dipolaires et de déplacement chimiques. C'est la RMN dite « de haute résolution solide » la plus couramment utilisée. Cette méthode permet d'augmenter le rapport signal/bruit et d'obtenir une meilleure résolution en position. Cependant, on peut voir apparaître sur le spectre des bandes dites de rotation espacées de la vitesse de rotation de l'échantillon.

A-II-3 Etude de matériaux par RMN utilisant des séquences REDOR et TRAPDOR

Les séquences REDOR (Rotational-Echo Double Resonance) et TRAPDOR (Transfert of Polarisation in Double Resonance) correspondent à des expériences RMN en double

résonance, c'est-à-dire qu'elles permettent de jouer directement et de façon simultanée sur deux noyaux (A et B) dont les fréquences de résonance sont différentes.

Le but de ces expériences est de réintroduire de manière contrôlée le couplage dipolaire entre les deux noyaux étudiés. Nous avons vu que la rotation à l'angle magique permettait de moyenner complètement cette interaction.

Elles ont pour but d'étudier le couplage dipolaire, et permettent de déterminer le pourcentage de noyaux A couplés à des noyaux B, d'obtenir une constante de couplage dipolaire moyenne et de pouvoir déterminer, dans les cas idéaux, une distance moyenne internucléaire r_{AB} , distance de l'ordre de quelques angströms à la dizaine d'angströms dans certains cas.

Ces séquences ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine des macromolécules²⁴³, des catalyseurs²⁴⁴ ou des solides poreux²⁴⁵.

A-II-3-1 REDOR (Rotational-Echo Double Resonance)

La séquence consiste, pour le noyau A observé, en un écho de Hahn synchronisé avec la vitesse de rotation. Simultanément, on applique sur le noyau B une série d'impulsion π , à raison de deux par période de rotor. On retrouve ces deux mêmes impulsions pour chaque période de rotor sauf au moment où l'on fait l'impulsion π sur A (figure A-5).

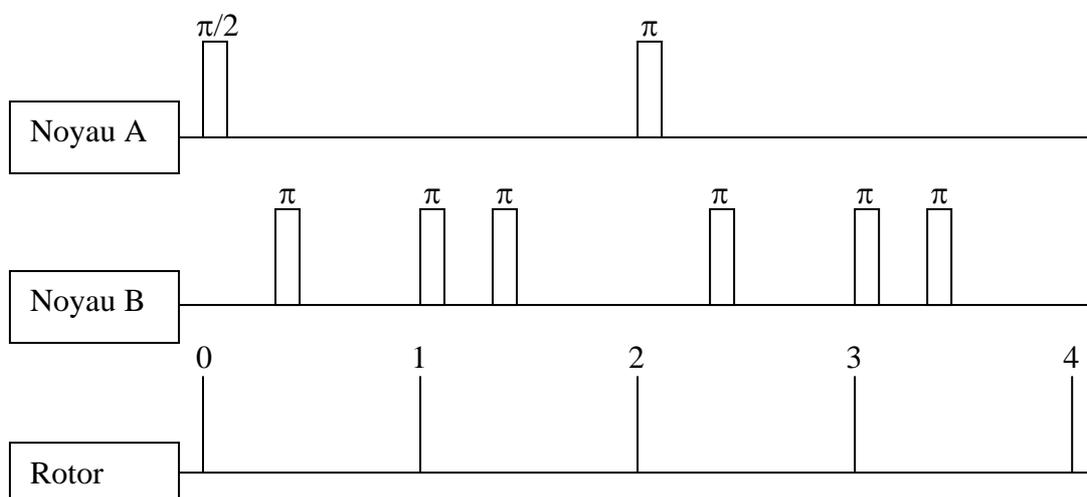


Figure A-5 : Séquence d'une expérience REDOR

La théorie de cette séquence a été développée par Gullion et Schaeffer^{246,247} à la fin des années 80. Nous allons tenter de la résumer ici.

On se place dans le cas de deux noyaux isolés A et B, distants de r_{AB} , en rotation à l'angle magique à une vitesse ω_r . Pendant la séquence d'écho, le noyau A observé subit l'interaction dipolaire du noyau B. Cette interaction s'exprime, à un temps donné, par :

$$\omega_D(\alpha, \beta, t) = \pm \frac{1}{2} D \left[\sin^2 \beta \cdot \cos 2(\alpha + \omega_r t) - \sqrt{2} \cdot \sin 2\beta \cdot \cos(\alpha + \omega_r t) \right]$$

où D est la constante dipolaire et où α et β sont les angles azimutal et polaire définissant le vecteur internucléaire dans un repère dont l'axe z est parallèle à l'axe du rotor.

D s'exprime par :

$$D = \frac{\gamma_A \cdot \gamma_B \cdot \hbar}{2\pi \cdot r_{AB}^3}$$

L'hamiltonien décrivant cette interaction est dépendant du temps et s'exprime à un instant t par :

$$H_{AB}^{interaction}(t) = \omega_D(\alpha, \beta, t) \cdot A_z \cdot B_z$$

où A_z et B_z sont les composantes z des opérateurs de spin.

La matrice densité est alors définie, à chaque période de rotor, par :

$$\rho(N_c t_r) = U_{interaction}(N_c t_r) \rho(0) \cdot U_{interaction}^{-1}(N_c t_r)$$

où N_c est le nombre de période t_r du rotor.

$U_{interaction}(N_c t_r)$ est la transformation unitaire qui décrit l'évolution temporelle de la matrice densité à partir de $t=0$. Cette évolution temporelle s'exprime, dans la théorie de l'hamiltonien moyen, par :

$$U_{interaction}(N_c t_r) = \exp[-i \overline{H} N_c t_r] \text{ avec } \overline{H} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} H_{AB}^{interaction}(t') \cdot dt'$$

l'évaluation de cette intégrale conduit à définir la fréquence dipolaire moyenne :

$$\overline{\omega_D} = \frac{1}{t_r} \int_0^{t_r} \omega_D(\alpha, \beta, t') \cdot dt'$$

Cette fréquence est nulle sur une période de rotor. On a alors $\overline{\omega_D} = 0$, $\overline{H} = 0$ et $\rho(N_c t_r) = \rho(0)$ pour $N_c = 1, 2, 3, \dots$. On obtient ainsi un écho rotationnel complet. Par contre, l'impulsion π qui intervient à un temps t_1 change le signe de l'interaction (on a B_z qui devient $-B_z$).

L'intégrale s'écrit alors :

$$\overline{\omega_D} = \frac{1}{t_r} \left(\int_0^{t_1} \omega_D(\alpha, \beta, t') \cdot dt' - \int_{t_1}^{t_r} \omega_D(\alpha, \beta, t') \cdot dt' \right) \text{ et n'est pas nulle.}$$

Ceci se traduit par une accumulation de phase $\Delta\Phi$, et donc une diminution de l'intensité de l'écho :

$$\Delta\Phi = \overline{\omega_D}(\alpha, \beta, t_1) t_r \text{ et } U_{\text{interaction}} = \exp[-i\Delta\Phi] A_z B_z$$

La diminution est proportionnelle à la période du rotor et sera donc maximale pour les faibles vitesses. L'intensité de l'écho est alors :

$$S_f(\alpha, \beta, t_1) = t_r(\rho A_x) = \cos[\Delta\Phi(\alpha, \beta, t_1)]$$

L'accumulation de phase pour des impulsions placées à $t_r/2$, pendant N_c périodes de rotor s'exprime par :

$$\Delta\Phi = \overline{\omega_D}(\alpha, \beta, t_r/2) N_c t_r$$

De cette dernière équation, on déduit que l'amplification du déphasage peut être obtenue pour un couplage faible en augmentant le nombre de périodes de rotor.

Le signal réellement exploité dans une expérience REDOR est obtenu par la différence de S_0 (acquis sans impulsions π) et S_f (acquis avec impulsions π), le tout normalisé par rapport à S_0 :

$$S_{\text{REDOR}} = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$$

$$\text{soit } \frac{\Delta S}{S_0} = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \cos\left(\overline{\omega_D}(\alpha, \beta, \frac{t_r}{2}) N_c t_r\right) \sin\beta \cdot d\beta \cdot d\alpha$$

Dans cette expression, les intégrales rendent compte de toutes les orientations possibles du vecteur internucléaire.

En conclusion, s'il y a couplage dipolaire, $\overline{\omega_D} \neq 0$, et on obtient un signal REDOR. S'il n'y a pas de couplage dipolaire, alors $\overline{\omega_D} = 0$ et donc le signal REDOR est nul.

En pratique, on réalise plusieurs expériences avec des nombres de périodes de rotor différents, ce qui permet de tracer l'intensité en fonction de $DN_c t_r$. L'amplitude de cette courbe, pour les grandes valeurs de N_c donne la proportion de noyaux liés par couplage dipolaire. Le couplage dipolaire et les distances internucléaires sont déterminés par simulation des courbes REDOR.

Néanmoins, dans le cas d'un couplage dipolaire entre un noyau de spin $1/2$ (cas du fluor ^{19}F) et un noyau quadripolaire (cas du bore ^{11}B et du ^{23}Na), on observe de préférence le spin $1/2$. En effet, il vaut mieux éviter l'accumulation d'impulsions sur un noyau quadripolaire car elles sont en général peu précises. Dans le cas de l'observation du noyau de spin $1/2$ en A et du noyau quadripolaire en B, on utilise alors une séquence TRAPDOR.

A-II-3-2 TRAPDOR (Transfer of Polarisation in Double Résonance)

La séquence du TRAPDOR a été développée par Grey et Vega²⁴⁷ en 1995 (figure A-6). Elle est basée sur le même principe que celle du REDOR. Toutefois, on n'applique plus ici d'impulsions π , mais une irradiation continue pendant la première moitié de l'évolution de l'écho. D'un point de vue pratique, on réalise deux expériences, l'une avec irradiation, l'autre sans, puis on normalise :

$$S_{\text{TRAPDOR}} = \frac{\Delta S}{S_0} = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$$

Cette expérience est plus précise car l'irradiation touche tous les niveaux d'énergie, alors que le REDOR ne perturbait que les niveaux d'énergie $+1/2$ et $-1/2$.

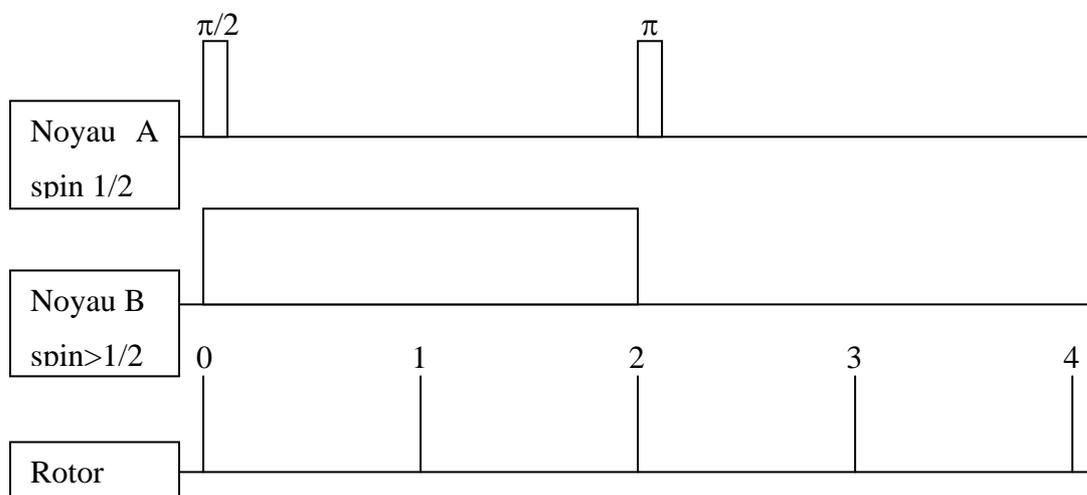
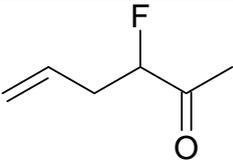
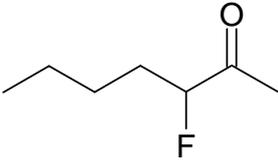
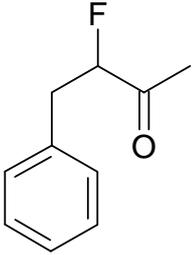
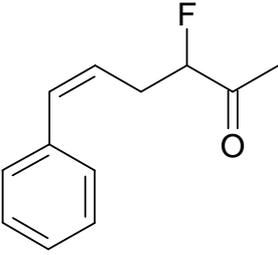
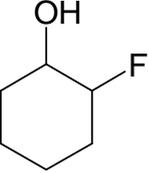
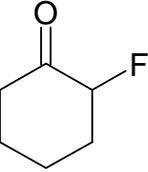
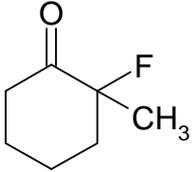


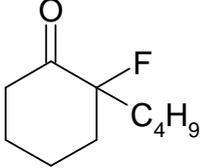
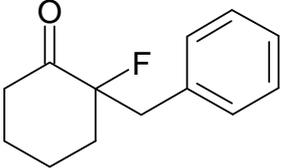
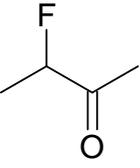
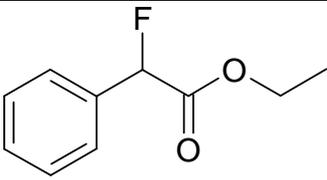
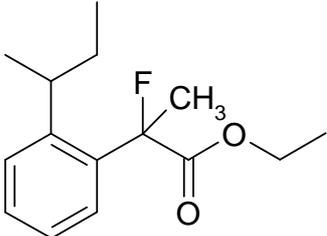
Figure A-6 : séquence d'une expérience TRAPDOR

A-II-4 Attribution des valeurs de déplacements chimiques en RMN ¹⁹F et ¹¹B

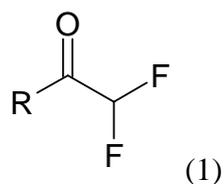
A-II-4-1 Attribution des valeurs de déplacements chimiques en RMN ¹⁹F

Toutes les références données dans ce document proviennent d'une bibliographie assez large²⁴⁸. Dans tous les cas, les déplacements sont donnés par rapport à CFCl₃, référence standard.

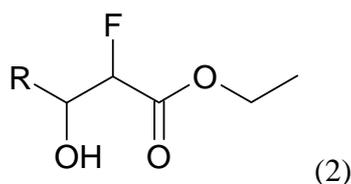
Structure	Nom	Déplacement chimique (ppm)
	3-fluorohex-5-en-2-one	$\delta_{\text{ppm}} = -189.9$
	3-fluoro-2-heptanone	$\delta_{\text{ppm}} = -190.0$
	3-fluoro-4-phényl-2-butanone	$\delta_{\text{ppm}} = -188.4$
	3-fluoro-6-phénylhex-5-en-2-one	$\delta_{\text{ppm}} = -189.3$
	2-fluorocyclohexanol	$\delta_{\text{ppm}} = -181.35$
	2-fluorocyclohexanone	$\delta_{\text{ppm}} = -188.18$
	2-fluoro-2-méthylcyclohexanone	$\delta_{\text{ppm}} = -150.85$

	2-fluoro-2-butylcyclohexanone	$\delta_{\text{ppm}} = -156.2$
	2-fluoro-2-benzylcyclohexanone	$\delta_{\text{ppm}} = -155.7$
	3-fluoro-2-butanone	$\delta_{\text{ppm}} = -190.0$
	α -fluorobenzèneacétate d'éthyle	$\delta_{\text{ppm}} = -180.1$
	α -fluoro-4-isobutyl- α -méthylbenzèneacétate d'éthyle	$\delta_{\text{ppm}} = -150.9$

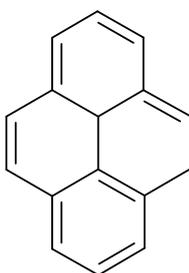
De nombreuses structures de type camphres (par exemple *exo*-3-fluoronorcamphre ($\delta_{\text{ppm}} = -190.0$)), acides (par exemple l'acide α -fluorobenzèneacétique ($\delta_{\text{ppm}} = -181.4$)), et des aldéhydes (par exemple α -fluorobenzèneacétaldéhyde ($\delta_{\text{ppm}} = -178.8$)) ont également des valeurs de déplacement chimique proches de celles mesurées au cours des expériences RMN. De même, on peut noter que généralement les structures du type (1) ont des déplacements autour de -200ppm :



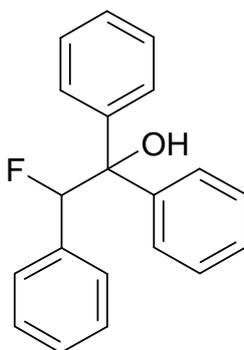
D'autre part, de nombreuses structures du type (2) ont également des déplacements autour de -200ppm :



Enfin, de nombreux éthers monofluorés ont également des déplacements compris entre -150 et -200ppm. Il apparaît donc difficile d'effectuer une attribution des déplacements chimiques déterminés par les expériences, puisque l'ensemble des structures décrites ici sont susceptibles d'être présentes sur un carbone activé.



Des structures de type pyrène monofluorées présentent des déplacements de l'ordre de -120ppm. On peut aisément que la présence d'un hétéroatome à proximité puisse déplacer ce déplacement à des valeurs de l'ordre de -150ppm.



Il est également à noter que des structures du type 2-fluoro-1,1,2-triphényléthanol présente des déplacements chimiques de l'ordre -180ppm (généralement entre -140 et -210ppm selon le nombre de cycles, d'oxygène...).

Enfin, des expériences effectuées sur des graphites intercalés par le fluor ont permis de montrer qu'au delà de $x=4$ dans le composé C_xF , les déplacement chimique sont de l'ordre de -180ppm avec une répartition très large des déplacements selon les conditions expérimentales²⁴⁹.

A-II-4-2 Attribution des valeurs de déplacements chimiques en RMN ^{11}B

Comme dans le cas du sodium, il est difficile de trouver des informations concernant les déplacements chimiques du bore ^{11}B . Néanmoins, il existe de très nombreux composés aux alentours de 10ppm²⁵⁰. On peut supposer, cependant, que le déplacement vers 7ppm est à rapprocher d'une espèce du type BF_xO_y^- avec un bore tétravalent.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R.Kötz et M. Carlen, *Electrochim. Acta* **45**, pp 2483-2498, 2000
- ² H. von Helmholtz, *Ann. Phys.*, **7**, pp 337, 1879
- ³ G. Gouy, *J. Phys.*, **4**, pp 457-468, 1910
- ⁴ D.L. Chapman, *Phil. Mag.*, **6**, pp 475-481, 1913
- ⁵ O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **30**, pp 508-516, 1924
- ⁶ R. de Levie, *Electrochim. Acta* **8**, pp 751-780, 1963
- ⁷ J. B. Buice, US Patent 3531693 pour General Electric Compagny, 29 09 1970
- ⁸ E.H. Cornish, FR1117162 pour International Standard Electric Corporation, 18 05 1956
- ⁹ A. Nishino et al., US Patent 3801479 pour Matsushita Electric Industrial Compagny, 02 04 1974
- ¹⁰ D.A. Evans, U.S. Patent 5369547 pour Evans Capacitor Company, 29 11 1994
- ¹¹ H.L. Lee, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **144**, pp 220-223, 1999
- ¹² A. Nishino et al., US Patent 3801479 pour Matsushita Electric Industrial Compagny, 02 04 1974
- ¹³ C.C. Hu, T.W. Tsou, *J. Power Sources* **115**, pp 179-186, 2003
- ¹⁴ C.C. Hu, T.W. Tsou, *Electrochem. Commun.* **4**, pp 105-109, 2002
- ¹⁵ J. Jiang, A. Kucernak, *Electrochim. Acta* **47**, pp 2381-2386, 2002
- ¹⁶ A. Yoshida et al., US Patent 4186423 pour Matsushita Electric Industrial Compagny, 29 01 1980
- ¹⁷ H.L. Lee, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **148**, pp 81-84, 1999
- ¹⁸ Y. Takasu, T. Nakamura, H. Ohkawauchi, Y. Murakami, *J. Electrochem. Soc.* **144**, pp 2601-2606, 1997
- ¹⁹ C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **145**, pp 4097-4103, 1998)
- ²⁰ T.C. Liu, W.G. Pell, B.E. Conway, S.L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.* **145**, pp 1882-1888, 1998
- ²¹ J. P. Zheng et T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, N°1, 1995
- ²² J. P. Zheng, P. J. Cygan et T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, pp 2699-2703, 1995
- ²³ A.A.F. Grupioni, E. Arashiro et T.A.F. Lassali, *Electrochim. Acta* **48**, pp 407-418, 2002
- ²⁴ J. Mozota, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* **28**, pp 1-8, 1983
- ²⁵ B.E. Conway, J. Mozota, *Electrochim. Acta* **28**, pp 9-16, 1983
- ²⁶ J. P. Zheng et T. R. Jow, *J. Power Sources*, **62**, pp 155-159, 1996
- ²⁷ N.L. Wu, *Mat. Chem. Phys.* **75**, pp 6-11, 2002
- ²⁸ C.C. Hu, C.Y. Cheng, *Electrochem. solid-state lett.* **5**, pp A43-A46, 2002
- ²⁹ H. Kim, B.N. Popov, *J. Electrochem. Soc.* **150**, pp D56-D62, 2003
- ³⁰ K.C. Liu, M.A. Anderson, *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp 124-130, 1996
- ³¹ V. Srinivasan, J.W. Weidner, *J. Electrochem. Soc.* **144**, pp L210-L213, 1997
- ³² K.W. Nam, W.S. Yoon, K.B. Kim, *Electrochim. Acta* **47**, pp 3201-3209, 2002
- ³³ E.E. Kalu, T.T. Nwoga, V. Srinivasan, J.W. Weidner, *J. Power Sources* **92**, pp 163-167, 2001
- ³⁴ N.L. Wu, *12th International Seminar on Double Layer Capacitors*, 9-12 décembre 2002, Deerfield Beach, Floride
- ³⁵ N.L. Wu, S.Y. Wang, C.Y. Han, D.S. Wu, L.R. Shiue, *J. Power Sources* **113**, pp 173-178, 2003

-
- ³⁶ N.L. Wu, J.Y. Hwang, P.Y. Liu, C.Y. Han, S.L. Kuo, K.H. Liao, M.H. Lee, S.Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **148**, pp A550-A553, 2001
- ³⁷ X. Andrieu, L. Josset, J. F. Fauvarque, *J. Chim. Phys.* **92**, pp 879-882, 1995
- ³⁸ T. F. Otero, I. Cantero, H. Grande, *Electrochim. Acta* **44**, pp 2053-2059, 1999
- ³⁹ D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 2923-2929, 2000
- ⁴⁰ J. C. Carlberg, O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.* **144**, pp 61-64, 1997
- ⁴¹ K.S. Ryu, K.M. Kim; N.G. Park, Y.J. Park, S.H. Chang, *J. Power Sources* **103**, pp 305-309, 2002
- ⁴² F. Fusalba, P. Gouérec, D. Villers, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **148**, pp A1-A6, 2001
- ⁴³ D. Bélanger, X. Ren, J. Davey, F. Uribe, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 2923-2929, 2000
- ⁴⁴ A. Clemente, S. Panero, E. Spila, B. Scrosati, *Solid State Ion.* **85**, pp 273-277, 1996
- ⁴⁵ S. A. Hashmi et H. M. Upadhyaya, *Solid State Ion.* **152-153**, pp 883-889, 2002
- ⁴⁶ M. Mastragostino, R. Paraventi, A. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 3167-3170, 2000
- ⁴⁷ J.D. Strenger-Smith, C.K. Webber, N. Anderson, A. P. Chafin, K. Zong, J.R. Reynolds, *J. Electrochem. Soc.* **149**, pp A973-A977, 2002
- ⁴⁸ C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mingazzini, *Electrochimica Acta* **40**, pp 1871-1876, 1995
- ⁴⁹ A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, *Synth. Met.* **123**, pp 311-319, 2001
- ⁵⁰ Y. Gofer, H. Sarker, J.G. Killian, T.O. Poehler et P.C. Searson, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1582-1584, 1997
- ⁵¹ F. Fusalba, N. El Mehdi, L. Breau, D. Bélanger, *Chem. Mater.* **11**, pp 2743-2753, 1999
- ⁵² M. Kalaji, P.J. Murphy, G.O. Williams, *Synth. Met.* **102**, pp 1360-1361, 1999
- ⁵³ A. Laforgue, Thèse de Doctorat, Université Paris XII-Val de Marne, Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs – application au stockage de l'énergie, mars 2001
- ⁵⁴ K. Naoi, S. Suematsu, A. Manago, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 420-426, 2000
- ⁵⁵ K. Naoi, S. Suematsu, M. Hanada, H. Takenouchi, *J. Electrochem. Soc.* **149**, pp A472-A477, 2002
- ⁵⁶ K. Naoi, *12th International Seminar on Double Layer Capacitors*, 9-12 décembre 2002, Deerfield Beach, Floride
- ⁵⁷ A.Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.F. Fauvarque, *J. Power Sources* **80**, pp 142-148, 1999
- ⁵⁸ A. Laforgue, P. Simon, J.F. Fauvarque, *Synth. Met.* **123**, pp 311-319, 2001
- ⁵⁹ P. Soudan, H. A. Ho, L. Breau, D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* **148**, pp A775-A782, 2001
- ⁶⁰ M. Mastragostino, C. Arbizzani, R. Paraventi, A. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 407-412, 2000
- ⁶¹ C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta* **41**, pp 21-26, 1996
- ⁶³ M. Soga, N. Sonoda, Y. Kishimoto, Brevet Européen EP0409124 pour Matsushita Electric Ind. Co. Ltd., 23 01 1991
- ⁶⁴ K. Takahashi, Y. Aoki, K. Araki, S. Arai, T. Fukaumi, US Patent 6210450 pour Nippon Electric Co., 03 04 2001
- ⁶⁵ E. Igaki, C. Hyashi, M. Tanahashi, US Patent 6134099 pour Matsushita Electric Ind. Co. Ltd., 17 10 2000
- ⁶⁶ K. Takahashi, Y. Aoki, S. Arai, T. Fukaumi, Brevet Européen EP0895259 pour Nippon Electric Co., 03 02 1999
- ⁶⁶ A.J. Rudge, J.P. Ferraris, S. Gottesfeld, US Patent 5527640 pour University of California, 18 06 1996

-
- ⁶⁷ J.G. Killian, P. Searson, Y. Gofer, H. Sarker, J. Giacciai, T.O. Poehler, US Patent 5733683 pour University of Johns Hopkins, 31 03 1998
- ⁶⁸ J. Hong, I.H. Yeo, W.K. Paik, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, pp A156-A163, 2001
- ⁶⁹ C.C. Hu, C.H. Chu, *Mat. Chem. Phys.* **65**, pp 329-338, 2000
- ⁷⁰ A. du Pasquier, A. Laforgue, P. Simon, G.G. Amatucci, J.F. Fauvarque, *J. Electrochem. Soc.* **149**, pp A302-A306, 2002
- ⁷¹ K. Rajendra Prasad, N. Munichandraiah, *J. Power Sources* **112**, pp 443-451, 2002
- ⁷² R. C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Chap. I, pp 1-27, Marcel Dekker éditeur, New-York and Basel, 1988
- ⁷³ M. Chesneau dans *le carbone dans tous ses états*, P. Bernier et S. Lefrant éditeurs, Gordon and Breach Science Publishers, pp 535-549, 1997
- ⁷⁴ International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem.* **57**, 4, pp 603-619, 1985
- ⁷⁵ R. Richner, S. Müller, A. Wokaun, *Carbon* **40**, pp 307-314, 2002
- ⁷⁶ J.K. Brennan, T.J. Bandoz, K.T. Thomson, K.E. Gubbins, *Col. Surf. A* **187-188**, pp 539-568, 2001
- ⁷⁷ L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, *Chemistry and Physics of Carbon* **27**, L. R. Radovic éditeur, Marcel Dekker, New York, pp 234, 2001
- ⁷⁸ J.B. Donnet, M. Rigaut, R. Furstenberger, *Carbon* **11**, pp 153-162, 1973
- ⁷⁹ K. Antonowicz, *J. Chem. Phys.* **36**, pp 2046-, 1962
- ⁸⁰ K. Antonowicz, *Carbon* **1**, pp 111-115, 1964
- ⁸¹ E.A. Voudrias, R.A. Larson, V.L. Snoeyink, *Carbon* **25**, pp 503-515, 1987
- ⁸² J.B. Donnet, G. Henrich, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp 1609-1618, 1960
- ⁸³ C. Ishii, K. Kaneko, *Prog. Org. Coat.* **31**, pp 147-152, 1997
- ⁸⁴ E.M. Perdue, J.H. Reuter, R.S. Parrish, *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, pp 1257-1263, 1984
- ⁸⁵ C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, *Carbon* **30**, pp 797-811, 1992
- ⁸⁶ C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon* **24**, P.L. Walker éditeur, Marcel Dekker, New York, pp 213-310, 1992
- ⁸⁷ H.P. Boehm dans *Advances in Catalysis* **16**, Academic Press, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz éditeurs, New York, pp 179-274, 1966
- ⁸⁸ A. Proctor, P.M.A. Sherwood, *Carbon* **21**, pp 53-59, 1983
- ⁸⁹ C. Kozłowski, P.M.A. Sherwood, *Carbon* **24**, p 357-363, 1986
- ⁹⁰ J.B. Donnet, G. Guilpain, *Carbon* **27**, pp 749-757, 1989
- ⁹¹ J. Zawadzki, *Chemistry and Physics of Carbon* **21**, P.A. Thrower éditeur, Marcel Dekker, New York, pp 180, 1989
- ⁹² C. Contestu, J. Jagiello, J.A. Schwarz, *Langmuir* **9**, pp 1754-1765, 1993
- ⁹³ T.J. Bandoz, J. Jagiello, C. Contestu, J.A. Schwarz, *Carbon* **31**, pp 1193-1202, 1993
- ⁹⁴ A. Contestu, C. Contestu, K. Putyera, J.A. Schwarz, *Carbon* **35**, pp 83-94, 1997
- ⁹⁵ N.R. Laine, F.J. Vasola, P.L. Walker Jr, *J. Phys. Chem.* **67**, pp 2030-2034, 1963
- ⁹⁶ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, M.T. Gonzalez, *Langmuir* **13**, pp 2354-2358, 1997
- ⁹⁷ F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Adv. Colloid Interface Sci.* **76-77**, pp 271-294, 1998

-
- ⁹⁸ E. Papirer, E. Guyon, *Carbon* **16**, pp 127-131, 1978
- ⁹⁹ M.O. Corapcioglu, C.P. Huang, *Carbon* **25**, pp 569-578, 1987
- ¹⁰⁰ Y. Otake, R.G. Jenkins, *Carbon* **31**, pp 109-121, 1993
- ¹⁰¹ S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. Mac Donald, *Carbon* **35**, pp 1361-1366, 1997
- ¹⁰² L.A. Jones, catalysis of carbon by sodium, Ph. D. Thesis, University of Newcastle upon Tyne, U.K., 1988
- ¹⁰³ A. Oberlin, M. Villey, A. Combaz, *Carbon* **18**, pp 347-353, 1980
- ¹⁰⁴ J. Pikunic, K. E. Gubbins, R. J. -M. Pellenq, N. Cohaut, I. Rannou, J. -M. Guet, C. Clinard and J. -N. Rouzaud, *Appl. Surf. Sci.* **196**, pp 98-104, 2002
- ¹⁰⁵ S. Gautier, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Influence de la structure et de la microtexture sur l'insertion électrochimique du lithium dans les carbones désordonnés, novembre 1999
- ¹⁰⁶ W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, *J. Electroanal. Chem.* **491**, pp 9-21, 2000
- ¹⁰⁷ D. Qu, H. Shi, *J. Power Sources* **74**, pp 99-107, 1998
- ¹⁰⁸ Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang, H. Xu, *Materials Chemistry and Physics* à paraître, 2003
- ¹⁰⁹ S. Sarangapani, B.V. Tilak, C.P. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp 3791-3799, 1996
- ¹¹⁰ C.T. Hsieh, H. Teng, *Carbon* **40**, pp 667-674, 2002
- ¹¹¹ H. Shi, *Electrochim. Acta* **41**, pp 1633-1639, 1996
- ¹¹² P. Delahay *J. Phys. Chem.* **70**, pp 2373-2379, 1966
- ¹¹³ P. Delahay, K. Holub, *J. Electroanal. Chem.* **16**, pp 131-136, 1968
- ¹¹⁴ J. W. Schultze and F. D. Koppitz, *Electrochim. Acta* **21**, pp 327-336, 1976
- ¹¹⁵ J. W. Schultze and F. D. Koppitz, *Electrochim. Acta* **21**, pp 337-343, 1976
- ¹¹⁶ M.G. Sullivan, R. Kötz, O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 308-317, 2000
- ¹¹⁷ T. Momma, X. Liu, T. Osaka, Y. Ushio, Y. Sawada, *J. Power Sources* **60**, pp 249-253, 1996
- ¹¹⁸ W. Qiao, Y. Korai, I. Mochida, Y. Hori, T. Maeda, *Carbon* **40**, pp 351-358, 2002
- ¹¹⁹ M.G. Sullivan, B. Schnyder, B. Bärtsch, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof, R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **147**, pp 2636-2643, 2000
- ¹²⁰ M. Nakamura, M. Nakanishi, K. Yamamoto, *J. Power Sources* **60**, pp 225-231, 1996
- ¹²¹ S.T. Mayer et al., R.W. Pekala, J.L. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.* **140**, pp 446-451, 1993
- ¹²² B. Pillay, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **143**, pp 1806-1814, 1996
- ¹²³ D. Qu, *J. Power Sources* **109**, pp 403-411, 2002
- ¹²⁴ W. Qiao, Y. Korai, I. Mochida, Y. Hori, T. Maeda, *Carbon* **40**, pp 351-358, 2002
- ¹²⁵ T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Sources* **60**, pp 239-247, 1996
- ¹²⁶ A. Yoshida, I. Tanahashi, A. Nishino, *Carbon* **28**, pp 611-615, 1990
- ¹²⁷ B.E. Conway, W.G. Pell, T.C. Liu, *J. Power Sources* **65**, pp 53-59, 1997
- ¹²⁸ B.W. Ricketts, C. Ton-That, *J. Power Sources* **89**, pp 64-69, 2000
- ¹²⁹ H.E. Becker, U.S. Patent 2800616 pour General Electric, 1957
- ¹³⁰ D.I. Boos, U.S. Patent 3536963 pour Standart Oil, Sohio, 1970
- ¹³¹ B.E. Hart et al., U.S. Patent 3652902 pour IBM Co., 1972
- ¹³² V.P. Zykov et al., U.S. Patent 3675087, 1972
- ¹³³ R.E. Isley, U.S. Patent 3656027 pour the Standard Oil Co., 1972

-
- ¹³⁴ X. Andrieu, Brevet français N° 84 08427 pour la Compagnie Générale d'Electricité, 1984
- ¹³⁵ T. Morimoto et al., U.S. Patent 4725927 pour Asahi Glass Co. et Elna Co. Ltd., 1988
- ¹³⁶ T. Morimoto et al., U.S. Patent 4862328 pour Asahi Glass Co. et Elna Co. Ltd., 1989
- ¹³⁷ Y. Tsuchiya et al., EP 0443274, JP3201518 et U.S. Patent 5136473 pour Isuzu Motors Ltd., 1990
- ¹³⁸ J. Tabuchi et al., U.S Patent 5172307 pour NEC Corp., 1992
- ¹³⁹ S. Yata, E. Okamoto, H. Satake, H. Kubota, M. Fujii, T. Taguchi, H. Kinoshita, *J. Power Sources* **60**, pp 207-212, 1996
- ¹⁴⁰ A. Yoshida et al., U.S. Patent 5150283 pour Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., 1992
- ¹⁴¹ B.B. Owens et al., U.S. Patent 5646815 pour Medtronic, 1997
- ¹⁴² M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141**, pp 2989-2996, 1994
- ¹⁴³ D.W. Firsich et al., U.S Patent 5776384 pour Sandia, 1998
- ¹⁴⁴ M.X. Tan, U.S. Patent 5993969 pour Sandia, 1999
- ¹⁴⁵ E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, F. Béguin, *Chem. Phys. Lett.* **361**, pp 35-41, 2002
- ¹⁴⁶ B. Zhang, J. Liang, C.L. Xu, B.Q. Wei, D.B. Ruan, D.H. Wu, *Materials Letters* **51**, pp 539-542, 2001
- ¹⁴⁷ R.Z. Ma, J. Liang, B.Q. Wie, B. Zhang, C.L. Xu, D.H. Wu, *J. Power Sources* **84**, pp 126-129, 1999
- ¹⁴⁸ P.V. Adhyapak, T. Maddanimath, S. Pethkar, A.J. Chandwadkar, Y.S. Negi, K. Vijayamohanan, *J. Power Sources* **109**, pp 105-110, 2002
- ¹⁴⁹ J.L. Kaschmitter et al., U.S. Patent 5789338 pour the Regents of the University of California, 1998
- ¹⁵⁰ R.W. Pekala, J.C. Farmer, C.T. Alviso, T.D. Tran, S.T. Mayer, J.M. Miller, B. Dunn, *J. Non-Cryst. Solids* **225**, pp 74-80, 1998
- ¹⁵¹ H. Pröbstle, C. Schmitt, J. Fricke, *J. Power Sources* **105**, pp 189-194, 2002
- ¹⁵² C. Schmitt, H. Pröbstle, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **285**, pp 277-282, 2001
- ¹⁵³ B.E. Conway, R.E. Verall, J.E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.* **62**, pp 2738-2744, 1966
- ¹⁵⁴ R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 2^{ème} édition, Butterworths, London, 1965
- ¹⁵⁵ W.G. Pell, B.E. Conway, N. Marincic, *J. Electroanal. Chemistry* **491**, pp 9-21, 2000
- ¹⁵⁶ M. Endo, Y. J. Kim, H. Ohta, K. Ishii, T. Inoue, T. Hayashi, Y. Nishimura, T. Maeda, M. S. Dresselhaus, *Carbon* **40**, pp 2613-2626, 2002
- ¹⁵⁷ M. Okamura, U.S. Patent 6064562 et JP11067608 pour JEOL Ltd., 2000
- ¹⁵⁸ K. Murakami et al., EP 1049116 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2000
- ¹⁵⁹ T. Morimoto, K. Hiratsuka, Y. Sanada, K. Kurihara, *J. Power Sources* **60**, pp 239-247, 1996
- ¹⁶⁰ N. Sonobe et al., U.S. Patent 6258337 et JP1124270 pour Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha et Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, 2001
- ¹⁶¹ S. Nomoto et al., EP1094478 et JP2001118753 pour Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., 2001
- ¹⁶² M. Endo et al., U.S. 2002/0010092, EP1113468 et JP2001189244, 2002
- ¹⁶³ M. Okamura et al., U.S. Patent 6310762 pour Jeol Ltd., 2001
- ¹⁶⁴ Y. Shinozaki et al., EP1168389 pour Asahi Glass Co. Ltd. et Adchemco Corp., 2002
- ¹⁶⁵ M. Takeuchi, K. Koike, T. Maruyama, A. Mogami, M. Okamura, *Denki Kagaku* **66**, pp 1311-1317, 1998
- ¹⁶⁶ N. Sugo et al., EP1176617, CN1334237 et U.S. 2002/048144, 2002

-
- ¹⁶⁷ K. Sakata et al., U.S. Patent 6288888 pour NEC Corp., 2001
- ¹⁶⁸ Y. Hori et al., U.S. Patent 6353528 pour Kyocera Corp., 2002
- ¹⁶⁹ M. Satoko et al., EP1195785 et WO0075941 pour Mitsui Chemicals Inc. et Matsushita Electric Industrial Co. Ltd., 2002
- ¹⁷⁰ D.W. Firsich, U.S. Patent 5993996 pour Inorganic Specialists, 1999
- ¹⁷¹ Ohsaki et al., U.S. Patent 5948329, WO9634402 et JP3191941B2 pour Nippon Sanso Corp., 1999
- ¹⁷² G. Haye, *Carbon* **2**, pp 413-419, 1965
- ¹⁷³ Y. Matsumura, S. Hagiwara, H. Takahashi, *Carbon* **14**, pp 163-167, 1976
- ¹⁷⁴ S. Hagiwara, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Carbon* **16**, pp 89-93, 1978
- ¹⁷⁵ C.A. Frysz, D.D.L. Chung, *Carbon* **35**, pp 1111-1127, 1997
- ¹⁷⁶ J.S. Noh, J.A. Schwarz, *Carbon* **28**, pp 675-682, 1990
- ¹⁷⁷ K. Horita, Y. Nishibori, T. Oshima, *Carbon* **34**, pp 217-222, 1996
- ¹⁷⁸ C.A. Frysz, X. Shui, D.D.L. Chung, *Carbon* **32**, pp 1499-1505, 1994
- ¹⁷⁹ T.G. Strein, A.G. Ewing, *Anal. Chem.* **63**, pp 194-198, 1991
- ¹⁸⁰ M. Ishikawa, A. Sakamoto, M. Morita, Y. Matsuda, K. Ishida, *J. Power Sources* **60**, pp 233-238, 1996
- ¹⁸¹ T. Takada, N. Nakahara, H. Kumagai, Y. Sanada, *Carbon* **34**, pp 1087-1091, 1996
- ¹⁸² R.M. Wightman, M.R. Deakin, P.M. Kovach, W.G. Kuhr, K.J. Stutts, *J. Electrochem. Soc.* **131**, pp 1578-1583, 1984
- ¹⁸³ X. Shui, C.A. Frysz, D.D.L. Chung, *Carbon* **33**, pp 1681-1698, 1995
- ¹⁸⁴ S. Hirahara et al., EP0890963 et US. Patent 6094338 pour Mitsubishi Chemical Corp., 1999
- ¹⁸⁵ S. Oyana et al., U.S. Patent 5891822 pour Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, 1999
- ¹⁸⁶ C.J. Farahmandi et al., WO9815962, EP0946954 et JP 2001502117T pour Maxwell Technologies, 1998
- ¹⁸⁷ B.W. Ricketts, C. Ton-That, *J. Power Sources* **89**, pp 64-69, 2000
- ¹⁸⁸ M. Takeuchi et al., U.S. 2002/0039275 et JP2002025867 pour Jeol Ltd., 2002
- ¹⁸⁹ C.J. Farahmandi et al., U.S. Patent 6094788 pour Maxwell Energy Products, 2000
- ¹⁹⁰ C. J. Farahmandi et al., U.S. Patent 6233135 et US 2001020319 pour Maxwell Energy Products, 2001
- ¹⁹¹ E.C. Jerabek et al., U.S. Patent 6084766 pour General Electric, 2000
- ¹⁹² J. Day et al., U.S. Patent 6110321 pour General Electric Co., 2000
- ¹⁹³ K. Kimura et al., EP1113469, JP2001244150 et US2001006452 pour Japan Vilene Co. Ltd., 2001
- ¹⁹⁴ F. Kimura et al., JP2001185455, EP1113470 et US2001005928 pour Japan Vilene Co. Ltd., 2001
- ¹⁹⁵ M. Noguchi et al., U.S. 2002/0036883, 2002
- ¹⁹⁶ M. Suhara et al., U.S. Patent 6379402, WO0016354 et EP1039492 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2002
- ¹⁹⁷ M. Okamura et al., U.S. Patent 6191935 et JP11121301 pour Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, 2001
- ¹⁹⁸ T. Saito et al., U.S. Patent 6198621 et JP11224834 pour NEC Corp., 2001
- ¹⁹⁹ R. Richner et al., WO0145121 pour Paul Scherrer Institut, 2001
- ²⁰⁰ C.J. Farahmandi et al., U.S. Patent 6059847 pour Maxwell, 2000
- ²⁰¹ C.J. Farahmandi et al., U.S. Patent 5621607, EP0780142 et WO9611486 pour Maxwell Lab., 1997
- ²⁰² X. Andrieu et al., U.S. Patent 5811205, 1998, JP 9510045T (1995), EP 0748522, 1996, Brevet français N° 94 15790 et WO 9620504, 1996

-
- ²⁰³ L. Bonnefoi et al., Brevet français N° 99 05919 pour la Compagnie Européenne d'Accumulateurs, 1999
- ²⁰⁴ K. Hiratsuka et al., U.S. Patent 6072692 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2000
- ²⁰⁵ K. Meguro et al., U.S. Patent 6327136 et EP1026708 pour Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 2001
- ²⁰⁶ K. Nakao et al., U.S. patent 6246568, EP0948005 et WO9858397 pour Matsushita Electric Industrial Co Ltd., 2001
- ²⁰⁷ C. Nanjundiah et al., WO0188934 pour Maxwell Technologies Inc., 2001
- ²⁰⁸ S. Takabayashi et al., U.S. Patent 6282081 pour Hitachi Maxell Ltd., 2001
- ²⁰⁹ T. Ishikawa et al., U.S. Patent 6264707 et EP 0933791 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2001
- ²¹⁰ J.P. Zheng, T.R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **144**, pp 2417-2420, 1997
- ²¹¹ M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **141**, pp 2989-2996, 1994
- ²¹² C.J. Farahmandi et al., U.S. Patent 5777428 pour Maxwell Energy Products, 1998
- ²¹³ T. Kawasata et al., EP0867900 et U.S. Patent 5969936 pour Asahi Glass Co. Ltd., 1999
- ²¹⁴ M. Inagawa et al., U.S. Patent 6097587 et JP11135369 pour NEC Corp., 2000
- ²¹⁵ Y. Tanaka et al., U.S. Patent 5963419 et JP 10125560 pour Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, 1999
- ²¹⁶ M. Sahara et al., EP 0974987 et JP2000040641 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2000
- ²¹⁷ C. Wei et al., U.S. Patent 6198620 et WO0019464 pour General Electric Co., 2001
- ²¹⁸ Y. Tanaka et al., U.S. Patent 6190501 pour Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, 2001
- ²¹⁹ M Tsushima et al., U.S. Patent 6072693 pour Asahi Glass Co. Ltd., 2000
- ²²⁰ L. Moreau, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Etude de carbones activés microporeux de très haute surface spécifique pour supercondensateur à électrolyte organique, décembre 2000
- ²²¹ H. Marsh, D. Crawford, T.M. O'Grady, A.N. Wennerberg, *Carbon* **20**, pp 419-426, 1982
- ²²² A.N. Wennerberg, U.S. Patent 3624004 pour Standard Oil Compagny, 30 11 1971
- ²²³ A.N. Wennerberg, R.M. Alm, Brevet Français FR2002047 (GB1215794, BE728452, DE1907913, NL6902333) pour Standard Oil Compagny, 1969
- ²²⁴ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, pp 309-319, 1938
- ²²⁵ J.D.W. Smidt, Van Krevelen, *Fuel* **38**, pp 355, 1959
- ²²⁶ K. Antonowicz, *Carbon* **1**, pp 11-115, 1964
- ²²⁷ C. Ishii, K. Kaneko, *Progress in Organic Coatings* **31**, pp 147-152, 1997
- ²²⁸ J.A. Menendez, M.J. Illan-Gomez, C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, *Carbon* **33**, pp1655-1657, 1995
- ²²⁹ J.A. Menendez, B. Xia, J. Phillips, L.R. Radovic, *Langmuir* **13**, pp3414-3421, 1997
- ²³⁰ J.A. Menendez, L.R. Radovic, B. Xia, J. Phillips, *J. Phys. Chem.* **100**, pp17243-17248, 1996
- ²³¹ S.B. Lyubchik, R. Benoit, F. Béguin, *Carbon* **40**, pp 1287-1294, 2002
- ²³² A. Alfarra, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Electrosorption réversible du lithium et d'autres ions sur carbones activés, décembre 2001
- ²³³ J.W. Peckett, P. Trens, R. D. Gougeon, A. Pöpl, R. K. Harris, M.J. Hudson, *Carbon* **38**, pp 345-353, 2000
- ²³⁴ A. Alfarra, E. Frackowiak, F. Béguin, *Electrochim. Acta* **47**, pp 1545-1553, 2000
- ²³⁵ A. Seron, H. Benaddi, F. Beguin, E. Frackowiak, J. L. Bretelle, M. C. Thiry, T. J. Bandosz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, *Carbon* **34**, pp481-487, 1996
- ²³⁶ A.P. Terzyk, *Coll. Surf. A* **177**, pp 23-45, 2001

-
- ²³⁷ M. Polovina, B. Babic, B. Kaluderovic, A. Dekanski, *Carbon* **35**, pp 1047-1052, 1997
- ²³⁸ C. Hontoria-Lucas, A.J. Lopez-Peinado, J.D. Lopez-Gonzales, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martin-Aranda, *Carbon* **33**, pp 1585-1592, 1995
- ²³⁹ M.C. Biesinger, N.S. Mc Intyre, I. Bello, S. Liang, *Carbon* **35**, pp 475-482, 1997
- ²⁴⁰ S.D. Gardner, C.S.K. Singamsetty, G.L. Booth, G.R. He, C.U. Pittman Jr., *Carbon* **33**, pp 587-595, 1995
- ²⁴¹ D. Nordfors, A. Nilsson, N. Martensson, S. Svensson, U. Gelius, H. Ågren, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **56**, pp 117-164, 1991
- ²⁴² G. de la Puente, J.J. Pis, J.A. Menendez, P. Grange, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **43**, pp 125-138, 1997
- ²⁴³ Y. Li, R.J. Appleyard, W. A. Shuttleworth, J.N.S. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, pp 10799-10800, 1994
- ²⁴⁴ C.P. Grey, B.S. Arun Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, pp 9071-9072, 1995
- ²⁴⁵ C.P. Grey, A.J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, pp 8232-8242, 1995
- ²⁴⁶ T. Gullion, J. Schaeffer, *Adv. Magn. Reson.* **13**, pp 57-83, 1989
- ²⁴⁷ T. Gullion, J. Schaeffer, *J. Magn. Reson.* **81**, pp 196-200, 1989
- ²⁴⁸ M. Balasubramanian, R.R. Gupta, M. Jain, S. Perumal, *Nuclear Magnetic Resonance Data* **35**, Group III: Condensed Matter, R.R. Gupta and M.D. Lechner Editors, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1997.
- ²⁴⁹ A.M. Panich, T. Nakajima, S.D. Goren, *Chem. Phys. Lett.* **271**, pp 381-384.
- ²⁵⁰ R.R. Gupta, M. Jain, P. Pardasani, R.T. Pardasani, A. Pelter, *Nuclear Magnetic Resonance Data* **35**, Group III: Condensed Matter, R.R. Gupta and M.D. Lechner Editors, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1997.